ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 26 FÉVRIER 1934.

PRÉSIDENCE DE M. ÉMILE BOREL.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

CHIMIE MINÉRALE. — Les arséniates d'ammoniaque. Note de MM. C. MATIGNON et A. DE PASSILLÉ.

Les arséniates d'ammoniaque ont été préparés à partir d'acide arsénique pur, privé d'acide phosphorique.

Arséniate monoammonique. — On l'obtient en longs prismes droits par cristallisation dans une solution chaude et concentrée; ils ne sont pas déliquescents, contrairement aux propriétés qui leur étaient attribuées jusqu'ici. Les cristaux se conservent sans la moindre altération dans une atmosphère humide. Leur densité d_{i}^{20} est égale à 2,340 (densités déjà mesurées 2,307, 2,317).

La solubilité augmente rapidement avec la température. 1008 d'eau dissolvent les poids suivants :

t.							*				Densite, solutions à 20°.
0.	 			100						33,74	1,1814
20.	 200	 100	 		-	1				48,67	1,2280
40.	 	 				41.			11	63,83	1,2821
60.	 		 4.	1.						83,05	1,3464
80.	 	 	 	0,0						107,25	1,4200
90.	 	 	 4.		2.			11		122,4	1,4623

D'après Berzelius, cet arséniate se décomposerait à chaud en acide arsénieux et arsenic, l'hydrogène de l'ammoniac jouant le rôle d'un réducteur. Nous avons constaté qu'en le chauffant progressivement jusqu'à 435°, il commence à perdre de l'ammoniaque à partir de 300°, puis le dégagement s'active jusqu'aux environs de 375° et le système ne se modifie plus jusqu'à 435°. L'arséniate contient 10,70 pour 100 de NH³, on recueille pendant la décomposition 5,40 pour 100, soit donc la moitié; la teneur du corps résiduaire 6,50 pour 100 (calculé 6,42 pour 100) et la perte de poids correspondent à la formation d'un métaarséniate acide, sans apparition ni d'arsenic ni d'acide arsénieux

$$2 \text{As O}^4 (\text{NH}^4) \text{H}^2 = \text{NH}^3 + 2 \text{H}^2 \text{O} + (\text{As O}^3)^2 \text{H NH}^4.$$

Ce sel blanc presque insoluble se transforme en orthoarséniate dans l'eau à l'ébullition.

Arséniate diammonique. — L'instabilité de ce sel en solution aqueuse en rend la préparation un peu délicate. Nous l'avons obtenu bien simplement en le précipitant par l'alcool de sa solution synthétique fraîchement préparée. Cette solution n'est pas stable, elle perd peu à peu la moitié de son ammoniac pour arriver au sel monoammonique. Au contraire le sel bien desséché se conserve dans l'air sec; sa teneur en ammoniac (19,32 pour 100) ne se modifie pas par un séjour à l'air libre de 4 et 8 mois. Par contre, légèrement chauffé, il perd de l'ammoniac. Maintenu à 50° il est transformé après 75 heures en sel monoammonique stable dans ces conditions.

Nous avons étudié cette décomposition réversible. Voici les pressions d'équilibre dans l'ordre où elles ont été déterminées :

0	mm	0	mm
55	15,8	78	 20,0
125	120,1	135	 196,6
119,5	91,8	148	 496,8
100	43,1	157,5	 1023,4
		140.5	 660,6

De la formule de Nernst

$$\log p = \frac{-Q_0}{4.57T} + 1.75 \log T + 3.3$$

on déduit pour Q₀ des valeurs oscillant entre 15,4 et 15,7 cal/kg dont la moyenne est de 15,5.

La formule de l'équilibre est donc

$$\log p = -\frac{15500}{4,57\text{ T}} + 1,75\log \text{T} + 3,3.$$

Arséniate triammonique hydraté. — Ce sel qui contient 3 H2 O précipite

quand on sature d'ammoniaque la solution d'acide arsénique ou des sels précédents. Sa solution perd 2NH³ pour aboutir au sel mono; le sel solide perd à l'air ses trois molécules d'eau et une molécule d'ammoniac en laissant le sel diammonique. Les vitesses de ces décompositions ont été mesurées.

Arséniate triammonique anhydre. — Nous avons constaté que les arséniates mono ou diammonique absorbaient le gaz ammoniac sous une pression de 8^{num} jusqu'à la formation d'un arséniate triammonique anhydre, dont l'existence était inconnue.

Sous cette pression, la réaction est lente à 20°, plus rapide aux environs de 50°, pour se ralentir aux températures plus élevées. En 12 heures, on obtient l'arséniate anhydre dosant 26,4 pour 100 de NH³. Le corps ainsi préparé se décompose à la température ordinaire en perdant son ammoniac jusqu'à la formation du sel diammonique.

Nous avons étudié sa dissociation :

to.	Р.	to.	P.
19	9,6	18,5	8,3
47,5		90	539,3
58,5	CONTROL OF THE PROPERTY OF THE PARTY.	19	9,3
65		100	879,0
72			6,4
19,5			682,3
80	. 559,24		214,1
		19	9,0

La formule de Nernst

$$\log p = -\frac{Q_0}{4.57T} + 1.75 \log T + 3.3$$

permet d'obtenir la chaleur dégagée dans la fixation de la troisième molécule d'ammoniac. Les valeurs, obtenues en utilisant les pressions précédentes, oscillent entre 13,0 et 13,1 cal/kg avec une moyenne de 13,07. La formule suivante traduit exactement nos résultats:

$$\log p = -\frac{13070}{4,57T} + 1.75 \log T + 3.3.$$

En résumé, nous avons préparé pour la première fois un arséniate triammonique anhydre, étudié sa dissociation et celle du diammonique, et déterminé quelques propriétés du sel monoammonique dont nous avons dérivé un métarséniate nouveau.

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — Le liquide ovarien de la Nielle (Agrostemma Githago L.) et ses rapports avec le tégument séminal. Note de MM. MARIN MOLLIARD et ROBERT ÉCHEVIN.

La Nielle présente dans son pistil une particularité qui n'a guère attiré l'attention; la capsule de cette plante contient, au moins pendant une partie de son développement, un liquide assez abondant de saveur sucrée. Dans une première récolte de ce liquide, opérée en exerçant une légère pression sur des capsules déjà assez développées et préalablement sectionnées vers leur extrémité stigmatique, nous en avons obtenu un volume voisin de 100 cm³, correspondant à 816 capsules; conservé dans de l'alcool à 95° il a donné naissance à un précipité d'aspect gommeux; l'ensemble des matières dissoutes dans l'alcool représentait un poids de 4⁵; les cendres pesaient o⁵, 166 et l'on ne pouvait mettre en évidence qu'une très minime quantité d'azote.

Le liquide faiblement acide et fortement actif à l'égard de la liqueur cupropotassique possédait un pouvoir réducteur de 3⁸,711 exprimé en glucose; il donnait naissance à une unique osazone, celle du glucose.

D'autre part après traitement par l'invertine ou par l'acide chlorhy-drique à 0,4 pour 100 au bain-marie à 100° le pouvoir réducteur passait de 3°,711 à 4°,172; le liquide contient donc du saccharose; on ne pouvait d'ailleurs mettre en évidence l'existence de pentoses, de tannins ni de saponine. En évaluant les pouvoirs réducteur et polarimétrique de la solution initiale, puis de cette solution débarrassée : 1° du glucose, par le brome ou par l'action de l'émulsine en présence d'alcool méthylique; 2° du lévulose par traitement pendant 3 heures à l'ébullition par l'acide chlorhydrique à 7,5 pour 100, on arrive pour l'ensemble du liquide récolté à la composition suivante en glucides : glucose 2°,043, lévulose 1°,668; saccharose 0°,438.

Quant à la substance gommeuse précipitée par l'alcool elle pesait 0⁸,472 après dessiccation; reprise par l'eau où elle se redissout presque entièrement elle apparaît comme fortement dextrogyre ([\alpha]_0=+149°), n'est pas précipitée par les sulfates de sodium, d'ammonium ni de sodium concentrés, mais au contraire très facilement précipitée par les eaux de chaux et de baryte, ainsi que par les acétates neutre et basique de plomb. Sous l'action de l'acide sulfurique à 2 pour 100 agissant à 120° pendant une heure on

obtient un sucre réducteur dont l'osazone cristallise par refroidissement et présente la forme de la galactosazone; on n'obtient pas la réaction à l'orcine des pentoses avec ce liquide d'hydrolyse.

A la suite de la première récolte dont il vient d'être question nous en avons effectué trois autres correspondant à des stades différents du développement des capsules; dans le stade A le liquide, incolore, était de consistance notable et relativement peu abondant; dans le stade B le liquide était plus abondant, plus fluide, mais encore incolore; enfin le stade C correspondait à un liquide fluide et coloré en brun plus ou moins foncé.

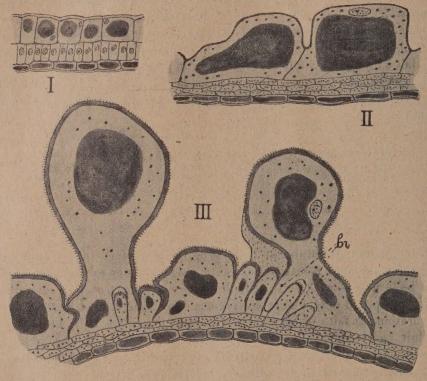
Le tableau suivant nous renseigne sur les variations de la composition des glucides contenus dans 100 cm² du liquide ovarien récolté à ces différents stades:

Stades des développements.	A.	В.	C.
Matière gommeuse	1,124	o,468	0,230
Glucose	2,820	3.044	0,839
Lévulose	2,020	2,324	1,389
Saccharose	1,140	0,360	Ó
Total des glucides	7,104	6,196	2,458
Nombre des capsules	1316	896	900

Les glucides disparaissent donc progressivement et tout d'abord le saccharose; quant à la matière colorante, qui présente en solution alcoolique une belle fluorescence verte, elle doit être en rapport avec la coloration noire que prend le tégument des graines dans la période où se termine la maturation. Le fait exceptionnel que présente l'ovaire de la Nielle et qui se traduit par le développement des graines à l'intérieur d'un liquide est d'autre part à rapprocher de particularités remarquables qui se manifestent au cours de l'évolution des cellules épidermiques externes du tégument.

Chez les graines jeunes le tégument (fig. 1) présente dans les cellules épidermiques périphériques une grande vacuole se colorant énergiquement par l'hémalun et par le rouge de ruthénium; il s'agit d'une substance colloïdale de consistance gommeuse qui durcit en bloc dans l'alcool absolu et doit être apparentée à celle dont nous avons reconnu l'existence dans le liquide ovarien; l'épiderme interne, à cellules beauçoup plus petites, se colore uniformément par les deux réactifs précédents et présente une cuticule très nette; entre les deux assises épidermiques existe une unique couche de cellules à noyau très apparent.

Au stade de la figure II les cellules de l'épiderme externe se sont fortement développées; la vacuole est devenue très volumineuse et le cytoplasme qui l'entoure présente un noyau assez gros et de nombreux grains d'amidon de petite taille; l'épiderme interne n'a guère changé d'aspect; l'assise intermédiaire s'est par contre divisée et a constitué un tissu comprenant en moyenne trois couches de cellules riches en amidon.



Sections du tégument séminal de l'Agrostemma Githago. — Les figures l et II (G=300) correspondent à des graines très jeunes de 0^{mm} , 4 de diamètre (fig. I) ou à des graines de 1^{mm} , 8 de diamètre (fig. II), la figure III (G=150) à des graines de 2^{mm} , 3 de diamètre. br, ramifications de cellules géantes s'insinuant entre les cellules épidermiques restées naines.

Au stade III il s'est effectué une différenciation très spéciale des cellules épidermiques superficielles; toutes présentent une membrane dépourvue de cuticule, hérissée de nombreuses papilles et dont l'épaisseur augmente beaucoup; mais leur sort est assez variable; certaines d'entre elles restent relativement petites, d'autres au contraire prennent un grand développement et arrivent à constituer les sortes de piquants qui garnissent la graine à sa maturité; ces dernières cellules sont disposées suivant des courbes con-

focales par rapport au hile, et leur taille apparaît particulièrement considérable dans les régions correspondant aux méats qui s'établissent du fait de la compression réciproque des graines.

Les cellules épidermiques géantes ne tardent pas à émettre, à partir de leur base des excroissances (fig. III, br) qui s'insinuent entre les cellules épidermiques ordinaires voisines et arrivent ainsi à les recouvrir; à un stade plus avancé on observe de la sorte des plages étendues de cellules de petite taille entièrement dissimulées sous des cellules géantes qui s'étalent audessus d'elles; d'autre part les cellules géantes arrivent, au cours de leur développement, à émettre des digitations de même nature que les précédentes et par lesquelles elles s'engrènent entre elles, de sorte qu'on aboutit, pour l'épiderme externe, à une structure assez complexe dont il est bien tentant de rapporter l'origine à l'existence du nectar interne, dont ces cellules seraient d'ailleurs les agents de sécrétion.

M. Ch. Fabry fait hommage à l'Académie de son Ouvrage Les principes de la Photométrie en Astronomie et en Physique (Fascicule XXIV du Mémorial des Sciences physiques).

NOMINATIONS.

M. R. Bourgeois est désigné pour représenter l'Académie à l'Assemblée générale du Conseil international des Unions scientifiques qui se tiendra à Bruxelles en juillet 1934.

CORRESPONDANCE.

- M. le Secrétaire perpétuel signale, parmi les pièces imprimées de la Correspondance :
- F. Brunet. Médecine et thérapeutique byzantines. Œuvres médicales d'Alexandre de Tralles. Tome I^{or}. Alexandre de Tralles et la Médecine byzantine. (Présentée par M. M. de Broglie.)

M. Georges Marion prie l'Académie de vouloir bien le compter au nombre des candidats à la place vacante dans la Section de Médecine et Chirurgie par le décès de M. P. Bazy.

CALCUL DES PROBABILITÉS. — Détermination de la Médiane dans la fonction binomiale. Note de M. R. DE MONTESSUS DE BALLORE, présentée par M. d'Ocagne.

1. Soit la fonction binomiale

(1)
$$y_{x+h} = \frac{m!}{(mp-h-x)!(mq+h+x)!} p^{mp-h-x} q^{mq+h+x},$$

où x a les valeurs $0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \ldots (y_{x+h} > 0)$.

Selon les valeurs attribuées à h, on obtient différentes suites de nombres y:

$$(\sigma_1)$$
 $y_{-3+h_1}, y_{-2+h_1}, y_{-1+h_2}, y_{h_1}, y_{1+h_2}, \dots,$

$$(\sigma_2)$$
 ..., \mathcal{Y}_{-3+h_2} , \mathcal{Y}_{-2+h_2} , \mathcal{Y}_{-1+h_2} , \mathcal{Y}_{h_2} , \mathcal{Y}_{1+h_2} , ...,

en étroite dépendance les unes avec les autres.

Si les sommes

$$S'_{0,h} = y_{1+h} + y_{2+h} + y_{3+h} + \dots,$$

$$S'_{0,h} = y_{-1+h} + y_{-0+h} + y_{-3+h} + \dots,$$

où l'on épuise toutes les valeurs positives des y sont égales, h est, par définition, la Médiane de la fonction binomiale (1).

Je laisse subsister la notation en factorielles, bien que la fonction gamma s'introduise constamment dans (1).

Le problème de la détermination de la Médiane est d'une importance majeure en statistique mathématique; il n'a pas été résolu jusqu'ici.

2. Je rappelle la formule suivante, que j'ai donnée dans les Annales de la Société scientifique de Bruxelles, 1931; soient S', S'' définies par

$$S''_0 = y_{-1} + y_{-2} + y_{-3} + \dots, S'_0 = y_1 + y_2 + y_3 + \dots (h = 0 \text{ dans } I),$$

toutes les valeurs positives des y, figurant dans ces sommes; on a

$$\mathbf{S}_{0}' - \mathbf{S}_{0}'' = \left(\mathbf{I} - \frac{\mathbf{I}}{m}\right) \left[\mathbf{S}_{1} \frac{q - p}{\sqrt{mpq}} + \mathbf{S}_{3} \left(\frac{q - p}{\sqrt{mpq}}\right)^{3} + \mathbf{S}_{6} \left(\frac{q - p}{\sqrt{mpq}}\right)^{6} \right]$$

avec

$$g_1 = 0,132981 = \frac{1}{3\sqrt{2\pi}},$$
 $g_3 = -0.03559,$
 $g_5 = 0.00715;$

cette formule est approchée, car les trois premiers termes seulement de la série sont connus, mais son approximation répond à tous les besoins de la statistique mathématique; elle donne en effet $S_0' - S_0''$ avec 5 décimales exactes, à une ou deux unités du cinquième ordre décimal près, au moins, dans tous les cas qui ont été étudiés, et qui s'échelonnent de m=20 à m=1000 et de p=0.01 à p=0.4.

En lui adjoignant la formule

$$S'_0 + S''_0 + y_0 = 1$$
,

on obtient rapidement, ce qui importe en statistique mathématique, S' avec 4 décimales exactes au moins.

3. Voici une formule qui est nouvelle, et qui permet le calcul de $S'_{0,h}$ et de $S''_{0,h}$ avec la même approximation :

(i)
$$\begin{cases} S'_{0,h} - S''_{0,h} = S'_0 - S''_0 - h(y_0 + y_1) & (0 < h < 1), \\ S'_{0,h} - S''_{0,h} = S'_0 - S''_0 + h(y_0 + y_{-1}) & (0 > h > -1), \end{cases}$$

c'est une formule exacte pour h=0, h=1 (ou h=-1), c'est donc une formule d'interpolation, une formule approchée.

Son approximation est très suffisante en statistique mathématique, on ne connaît d'ailleurs aucune autre formule permettant de calculer $S'_{0,h} - S''_{0,h}$. Par exemple, pour

$$m = 100, p = 0.1, q = 0.0, h = 0.3;$$

la formule (1) donne

$$S'_{0,h} = 0.455635$$
 (valeur vraie, 0.455700), $S'_{0,h} = 0.411405$ (valeur vraie, 0.411345).

4. La formule (1) permet le calcul de la Médiane, avec toute l'approximation qu'on veut.

Plaçons-nous dans un cas numérique où h est positif. Si h' est la valeur de la Médiane, par définition,

done

(2)
$$h = \frac{S'_0 - S'_0}{y_0 + y_1}$$

est une valeur de la Médiane; valeur approchée puisque (1) est une formule approchée. Par exemple, pour

$$m = 100, p = 0.1,$$

la formule (2) donne

$$h = 0,1313.$$

Si l'on calcule $S'_{0,h}$, $S''_{0,h}$ pour cette valeur de h, on trouve

$$S'_{0,h} = 0,433778, S''_{0,h} = 0,433518$$

(il suffira de calculer $S'_{0,h}$ puisque $S'_{0,h} + S''_{0,h} + y_h = 1$).

Pour pousser plus loin l'approximation de h, on écrira, par proportionnalité.

$$h_1 = h + \Delta h = h + \frac{S_{0,h} - S_{0,h}}{y_0 + y_1} = 0.1323;$$

on trouve

$$S'_{0,h_1} = 0,433778, S''_{0,h_1} = 0,433717;$$

en écrivant encore

$$h_2 = h + \Delta h + \Delta h_4 = h_4 + \frac{S'_{0,h_4} - S''_{0,h_5}}{y_0 + y_4} = 0,1325,$$

on obtient h à 1 ou 2 millièmes près, et rien n'empêcherait de pousser plus loin l'approximation.

La valeur de la Médiane est, dans le cas choisi,

valeur très suffisamment approchée pour tous les besoins de la statistique mathématique.

CALCUL FONCTIONNEL ET CALCUL DES PROBABILITÉS. — Généralisation de l'espace différentiel de N. Wiener. Note de M. Paul Lévy, présentée par M. Hadamard.

Soient t une variable réelle, E un ensemble dénombrable partout dense dans un intervalle (0, T), et x(t) une fonction nulle pour t = 0 et choisie successivement pour les points de E de manière que : 1° il y a une probabilité = 1 que les valeurs choisies définissent une fonction presque partout continue; 2° si l'on divise (0, T) en intervalles Δt , les accroissements Δx relatifs aux différents intervalles sont des variables aléatoires indépendantes (¹). L'espace fonctionnel pondéré ainsi défini sera dit espace V; il

⁽i) On peut remplacer la condition 1º par celle-ci : la probabilité de |x(T)| < X tend vers 1 pour X infini. On est alors ramené au cas du texte en retranchant de x(t) nne fonction indépendante du hasard.

sera dit W si la loi de probabilité de Δx ne dépend que de la longueur τ de l'intervalle Δt .

I. Cas où il y a une probabilité = 1 que x(t) soit continu. — En retranchant de x(t) une fonction déterminée, et prenant comme nouvelle variable une certaine fonction croissante de t, on peut toujours se ramener à l'espace différéntiel W_2 de Wiener: Δx dépend de la loi de Gauss, val. prob. $\Delta x = 0$, val. prob. $(\Delta x)^2 = \Delta t$.

II. Cas où le nombre probable de discontinuités est fini. — Certains points peuvent comporter une probabilité positive pour un saut brusque en ces points; en retranchant une fonction du type I et une fonction ne variant qu'en des points donnés d'avance, on obtient une fonction x(t) ne variant que par sauts brusques en un nombre fini de points dépendant du hasard. Par un changement de variable, on peut supposer que le nombre probable de sauts entre o et t est t; les probabilités des différentes valeurs du nombre de sauts sont alors déterminées par la loi du Poisson et l'espace de V est bien défini si l'on se donne pour chaque t la loi $\mathcal L$ dont dépend l'amplitude h du saut possible; si $\mathcal L$ ne dépend pas de t, on aura un espace W.

Si \mathcal{L} est la loi de Gauss, on obtient pour x(t) une loi comparable à celle de la vitesse dans le mouvement brownien; mais val. prob. $x^2 = t$, et non 1. Si \mathcal{L} est la loi de pile ou face, on obtient pour x(t) une loi déjà étudiée (cf. P. Levy, Calcul des probabilités, p. 241). Toutes les fois que val. prob. h^2 est fini, il en est de même de val. prob. x^2 ; si \mathcal{L} ne dépend pas de t, on obtient asymptotiquement la loi de Gauss (pour $t = T \to \infty$); mais pour t fini, x dépend d'une loi autre que celle de Gauss à valeur quadratique moyennne finie, et telle que x soit la somme d'un nombre arbitrairement grand de variables Δx indépendantes et toutes très petites.

III. Cas général. — Soit dN(h, t) le nombre probable, pour l'intervalle (o, t), des sauts d'amplitudes comprises entre h et h + dh; pour t = T nous écrirons dN(h). Dans tous les cas ce nombre est ≥ 0 et fonction non décroissante de t; son intégrale est finie pour tout intervalle, même infini, ne comprenant pas h = 0; celle de $h^2 dN(h)$ est finie pour tout intervalle finic celle de |h| dN(h) de -1 à +1 est finie ou infinie, mais de même nature pour les deux moitiés de cet intervalle, d'où deux cas à distinguer.

Cas de convergence. — Comme pour le type II on peut considérer x(t) comme somme d'une fonction continue du type I, d'une fonction ne variant qu'en des points donnés d'avance, et d'une fonction ne variant qu'en des points dépendant du hasard. Il n'y a plus qu'à étudier le cas où ce dernier terme existe seul; il est alors bien défini par la donnée de N(h, t) qui est

continu en t et à cela près soumis aux seules restrictions indiquées ci-dessus; x(t) est une fonction à variation bornée, mais le nombre des sauts est infini dans tout intervalle où sa valeur probable est infinie. La somme $\Sigma |h|^{\alpha}$ est finie ou infinie suivant la nature de l'intégrale de $|h|^{\alpha} dN(h)$ pour h=0, tandis que la valeur probable de $|x(T)|^{\alpha}$ dépend de la nature de cette intégrale à l'infini (tout cela sauf dans des cas de probabilité nulle dans l'espace V étudié). Si la valeur probable de x^2 est finie, la remarque faite pour le type II subsiste.

En prenant $dN(h, t) = ct |d(h^{-\alpha})|$, avec $0 < \alpha < 1$, on obtient un espace W_{α} dans lequel x(t) dépend de la loi stable L_{α} (cf. loc. cit., p. 258) avec paramètre proportionnel à $t^{1/\alpha}$; en prenant deux constantes différentes c et c', suivant le signe de h, on obtient les lois stables dissymétriques; en multipliant par une fonction périodique de $\log |h|$, on obtient les lois semistables (loc. cit., p. 270).

Cas de divergence. — Quelques-uns des résultats précédents subsistent; notamment ceux relatifs aux discontinuités liées à la loi L_{α} (ici pour $1 \le \alpha < 2$) et aux lois semi-stables symétriques. Mais x(t) n'est plus à variation bornée et ne peut être défini par l'addition des sauts relatifs à l'intervalle (0, t).

Condition de Hölder. — Nous dirons que x(t) vérifie la condition de Hölder faible uniforme (ou non) relative à $\varphi(\tau)$ si l'on peut déterminer $\varepsilon > 0$ indépendant de t (ou non) tel que, pour $|\tau| < \varepsilon$,

$$x(t+\tau)-x(\tau)<\varphi(\tau).$$

Dans un espace W, la probabilité d'une telle condition est toujours o ou 1; pour la condition non uniforme, cet énoncé s'applique pour chaque valeur donnée de t. Dans W_2 , la probabilité de la condition uniforme relative à $c\sqrt{2\tau \log 1/\tau}$ est o si $c \le 1$ et $1 \le c > 1$; pour la condition non uniforme, pour t donné, on a un énoncé analogue en remplaçant $\log 1/\tau$ par $\log \log 1/\tau$.

GÉOMÉTRIE. — Sur une classe de congruences de cercles. Note (1) de M.: René Lagrange, présentée par M. Élie Cartan.

Il ne semble pas que les congruences de cercles dont les quatre points focaux sont les extrémités de deux diamètres aient été l'objet d'études

⁽¹⁾ Séance du 19 février 1934.

particulières, malgré les propriétés remarquables dont elles jouissent. En voici quelques-unes, d'un caractère assez général. Convenons d'appeler congruences \mathcal{O} ces congruences, diamètres focaux les deux diamètres des quatre points focaux, normales focales les normales à la surface focale en ces points. Désignons le cercle par Γ , son axe par Δ et appelons Λ , Λ' les deux points focaux de Δ . L'existence de quatre points focaux, définis et à distance finie sur Γ , suppose que Δ engendre une congruence dont aucun point focal n'est fixe.

Ceci posé, le théorème général en vertu duquel la direction moyenne des quatre rayons focaux d'une congruence de cercles bissecte le dièdre focal de la congruence des axes fournit ici le

THÉORÈME I. — Dans une congruence \mathcal{D} , les plans focaux de l'axe et les diamètres focaux de cercle ont les mêmes plans bissecteurs.

Les quatre normales focales rencontrent Δ en quatre points placés de manière remarquable par rapport au segment focal AA' de Δ . On a en effet le

THEOREME II. — Dans une congruence \mathcal{O} , les normales focales aux extrémités d'un même diamètre focal divisent harmoniquement le segment focal de l'axe. Réciproquement, toute congruence de cercles, qui possède un diamètre focal tel que les normales focales correspondantes, sans se couper sur l'axe, divisent harmoniquement le segment focal de cet axe, est une congruence \mathcal{O} .

Voici un exemple de la restriction contenue dans la réciproque. Prenons pour axes Δ les droites du plan $x \circ y$. Aux axes issus du point A de Ox, d'abscisse x, associons la sphère de centre A et de rayon $\sqrt{2}f(x)$, où f(x) est une fonction arbitraire de x. Les cercles Γ associés à ces axes sont pris sur cette sphère, leurs centres étant sur la droite d'abscisse x-f'(x). Le cercle Γ possède un diamètre focal, perpendiculaire au plan $x \circ y$, dont les normales focales concourent au point A, et partagent harmoniquement le segment focal AA' de Δ puisque A' coincide avec A. Or les deux autres points focaux sont symétriques par rapport à $x \circ y$ sans être diamétralement opposés, leurs cotes étant $\pm \sqrt{2}f(x)-f'(x)^2/\cos^4(Ox,\Delta)$.

Les congruences \mathcal{O} de rayon constant sont les congruences de cercles égaux centrés sur une courbe arbitraire, et les congruences de cercles de Ribaucour, dont les plans enveloppent la surface S décrite par les centres. Les normales focales passent alors par les points focaux de l'axe. On sait d'ailleurs que pour un cercle de Ribaucour les diamètres focaux sont les directions principales de S, et que les normales focales aux extrémités d'un diamètre concourent au centre de courbure principal correspondant.

Si l'on désigne par (A) la développée de S décrite par A, il résulte des propriétés élémentaires des congruences de normales qu'une congruence $\mathcal O$ de Ribaucour conserve sa qualité quand on déforme (A) avec conservation des longueurs, de façon que le système (A,Δ,Γ) reste invariable et invariablement lié à (A). Cette propriété est un cas particulier du théorème III.

Theoreme III. — Toute congruence \varnothing dont les normales focales aux extrémités de l'un des diamètres focaux concourent en l'un des points A de Δ (qui ne peut être qu'un point focal de Δ) conserve cette double qualité quand on déforme le lieu (A) de A de façon que les longueurs soient conservées et que le système (A, Δ, Γ) reste invariable et invariablement lié à (A).

(A) peut être une courbe ou une surface.

Voici enfin une propriété d'un caractère plus spécial, mais bien remarquable.

Theoreme IV. — Étant données une sur face S, et la projection Q d'un certain point fixe O de l'espace sur le plan tangent en P à S, le cercle décrit dans ce plan sur PQ comme diamètre engendre une congruence $\mathfrak O$ quand P décrit S, pourvu que cette sur face soit minima. Le point O est alors quelconque dans l'espace.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — Sur l'allure des courbes intégrales de l'équation Y(x,y)dx - X(x,y)dy = 0 au voisinage d'un point singulier isolé. Note de M. S. K. Zaremba, présentée par M. Élie Cartan.

Considérons dans le domaine réel l'équation différentielle

$$Y(x, y) dx - X(x, y) dy = 0.$$

Supposons les fonctions X(x,y) et Y(x,y) continues dans le voisinage de l'origine et soit $|X(x,y)|+|Y(x,y)|\neq 0$ sauf pour l'origine même, ou ces deux fonctions s'annulent. Soit i l'indice de Poincaré de ce point (!). Si nous admettons provisoirement l'unicité des intégrales de l'équation (1) en dehors de l'origine, nous avons d'après M. Bendixson (2) la relation

⁽¹⁾ H. Poincaré, Journal de Mathématiques pures et appliquées, 3° série, 7, 1881, p. 375-422, et 8, 1882, p. 251-296; 4° série, 1, 1885, p. 167-244, et 2, 1886, p. 151-217.

⁽²⁾ I. Bendixson. Acta mathematica, 24, 1901, p. 1-88. A vrai dire, l'auteur démontre cette formule seulement dans le cas où les fonctions X(x, y) et Y(x, y) sont analytiques, mais on peut adapter la démonstration au cas général [cf. H. Hamburger, Mathematische Zeitschrift, 19, 1924, p. 50 et 66, et B. v. Kerekjärtő, Vorlesungen über Topologie, 1, 1923, p. 247 (Springer, Berlin), en remarquant que les indices considérés par ces deux auteurs sont différents de celui de Poincaré].

suivante:

$$(2) \qquad c - n_f = 2(i+1),$$

où c désigne le nombre de caractéristiques traversant l'origine et n_f le nombre de régions nodales fermées atteignant un orbe de Jordan arbitrairement choisi qui entoure l'origine.

Supposons que la transformation continue

(3)
$$= X(x, y),$$

$$= X(x, y),$$

$$= X(x, y),$$

$$= Y(x, y).$$

soit biunivoque et change l'orientation du plan. Alors dans la formule (2) i=1 et

$$(4) \qquad c + n_f = 4$$

il suffit de démontrer que $n_f = 0$ pour obtenir au point de vue topologique un col au sens de Poincaré, à cela près que chacune des demi-caractéristiques aboutissant à l'origine peut être remplacée par une région nodale ouverte. Bien entendu aussi, il n'est pas question des tangentes à l'origine.

Or nous allons démontrer l'absence des régions nodales fermées dans les hypothèses qui précèdent et en supposant additionnellement que les courbes

(5)
$$\{X(x, y)\}^2 + \{Y(x, y)\}^2 = C$$

soient convexes au sens large. En effet, supposons l'existence d'une caractéristique aboutissant dans les deux sens à l'origine. Elle traversera certaines des courbes (5); choisissons-en une. Soient A et B deux extrémités, situées sur cette courbe, d'un arc de la caractéristique considérée se trouvant entièrement à l'extérieur de cette courbe; cet arc de caractéristique, complété par l'un des arcs AB de la courbe (5) correspondante, forme une courbe fermée sans point double, ne contenant pas de point singulier à son intérieur. D'après un théorème connu (1) l'indice de cette courbe fermée devrait ètre nul. Or on peut démontrer et il est facile de voir que si nous décrivons cette courbe dans le sens direct, l'accroissement de l'angle formé par le vecteur $\{X(x,y), Y(x,y)\}$ avec une direction fixe arbitrairement choisie sera positif ou nul sur l'arc de caractéristique AB, parce que cet arc se trouve

⁽¹⁾ Voir par exemple II. Poincare, loc., cit.

à l'extérieur de la courbe (5) correspondante, et ce même accroissement est aussi positif sur l'arc considéré de la courbe (5), car le vecteur $\{X(x,y),Y(x,y)\}$ tourne alors constamment dans le sens direct. En divisant l'accroissement total par -2π nous obtiendrons l'indice de la courbe considérée, qui serait par conséquent négatif, contrairement à ce qui a été établi plus haut. Nous avons donc en effet un col.

Une étude détaillée de la question, effectuée par M. L. E. J. Brouwer (¹), montre que dans le cas où l'on ne suppose pas l'unicité des caractéristiques dans le voisinage et en dehors de l'origine, en admettant seulement la continuité des fonctions X(x,y) et Y(x,y), on obtient des résultats fort analogues à ceux de M. Bendixson et la relation (2) est encore valable. Or, si nous faisons, au sujet de la transformation (3), les mêmes hypothèses que précédemment, la conclusion de l'absence de caractéristiques aboutissant dans les deux directions à l'origine subsiste sans changement. Nous avons donc encore une espèce de col avec les modifications qui s'introduisent par suite de l'abandon de l'hypothèse de l'unicité des caractéristiques au voisinage et en dehors de l'origine.

Le cas où la transformation (3) conserve l'orientation du plan semble plus difficile à traiter.

THÉORIE DES FONCTIONS. — Sur la structure de fonctions presque périodiques généralisées. Note (2) de M. A. Kovanko, présentée par M. Émile Borel.

A. S. Besicovitz et H. Bohr ont introduit la notion des fonctions B presque périodiques (B p. p.) et des fonctions (B p. p.) (Acta mathematica, 57, p. 203; 58, p. 217).

Cès définitions sont en accord avec mes définitions des fonctions p. p. α_k : Sur les classes de fonctions presque périodiques généralisées (Annali di Mathematica pura ed applicata, 4° série, 8). Mais les définitions de A. S. Besicovitz et H. Bohr sont directes, sans utiliser les propriétés de ces fonctions qui sont basées sur les approximations trigonométriques.

⁽¹⁾ Proc. of the Sec. of Sc. of the Kon. Akad. van Wetenschappen te Amsterdam, 112, 1909, p. 850, et 122, 1910, p. 716.

⁽²⁾ Séance du 5 février 1934.

Nous introduisons ici une définition directe des fonctions p. p. α (1) que j'ai introduit dans notre Mémoire cité.

Significations. — Soit $x_k (k=0,\pm 1,\pm 2,\pm 3,...)$ une suite infinie de nombres quelconques.

Soit $\varphi(x)$ une fonction mesurable sur $(-\infty < x < +\infty)$.

Posons

Posons

$$\delta \operatorname{E}(a, b) = \frac{\operatorname{mesure} \operatorname{E}(a, b)}{b - a} \qquad [\operatorname{E}(a, b) = \operatorname{la portion de E sur} (a < x < b)]$$

et

$$\bar{\partial} E = \lim_{\substack{T \to \infty}} \sup f \cdot \partial E (-T, +T).$$

Soit $\varphi(x)$ une fonction sommable $(-\infty < x < +\infty)$. Posons

Définitions. — 1° Nous disons que la fonction $\varphi(x)$ est asymptotiquement, uniformément sommable (a. u. s.), si quel que soit $\varepsilon > 0$ il existe un nombre $\eta > 0$ tel que $\mathfrak{M}_x^{\varepsilon}\{|\varphi(x)|\} < \varepsilon$, à moins que $\delta E < \eta$.

2° Nous disons que $\varphi(x)$ est uniformément sommable (voir Stepanoff, Math. Ann., 95, p. 481), si quel que soit $\varepsilon > 0$ et a > 0, il existe un nombre $\eta > 0$ tel que $1/a \int_{\mathbb{R}^{(n)} \times \mathbb{R}^d} |\varphi(t)| dt < \varepsilon$ à moins que $\partial \mathbb{E}(x, x+a) \le \gamma$ pour toute valeur de x sur $(-\infty < x < +\infty)$.

 $3^{\circ} \varphi(x)$ est asymptotiquement borné, si quel que soit $\varepsilon > 0$ il existe un

⁽¹⁾ f(x) est dite p. p. α si, quel que soit ε (0 $< \varepsilon < 1$), il existe un polynome trigonométrique $P_n(x) = \sum_{k=1}^n a_k e^{i\lambda_k x}$ tel que $|f(x) - P_n(x)| < \varepsilon$, pour toute valeur de x, exclusion peut être d'un ensemble E avec $\bar{\delta}$ E $< \varepsilon$.

nombre $\Re t > 0$ tel que $|\varphi(x)| < \Re t$ pour toute valeur de x, exclusion faite peut-être d'un ensemble E avec $\overline{\delta}E < \varepsilon$.

4° Une suite de nombres τ_k $(k=0,\pm 1,\pm 2,\pm 3,\ldots)$ est dite « suffisamment uniforme » s'il existe un nombre l>0 (assez grand) tel que le quotient $\nu(l)/\mu(l)$ du nombre maximum $\nu(l)$ des nombres de notre suite au nombre minimum $\mu(l)$, situés sur tout intervalle de longueur l est moindre que 2.

Définitions des fonctions Bp. p. et des fonctions \overline{B} p. p. (loc. cit.). — A. f(x) est dite Bp. p. Si quel que soit $\varepsilon > 0$ et a > 0, il existe une suite « suffisamment uniforme » $\tau_k(k=0,\pm 1,\pm 2,\pm 3,\ldots)$ telle que

$$\overline{\mathfrak{IR}}_{x}\Big\{\overline{\mathfrak{IR}}_{k}\left[\frac{1}{a}\int_{x}^{x+a}|f(t+\tau_{k})-f(t)|\,dt\right]\Big\}<\varepsilon.$$

Définitions des fonctions presque périodiques β (p. p. β). — Une fonction f(x) partout mesurable sur $(-\infty < x < +\infty)$ et dite p. p. β si les conditions suivantes sont remplies :

1° f(x) est asymptotiquement borné;

2° quel que soit le nombre positif $\varepsilon > 0$ tel, que $\varepsilon < 1$, il existe une suite « suffisamment uniforme » de nombres $\tau_k(k=0,\pm 1,\pm 2,\ldots)$ telle que les inégalités

$$|f(x+\tau_k)-f(x)| < \varepsilon$$
 $(k=0,\pm 1,\pm 2,\ldots)$

sont satisfaites pour toutes les valeurs de x, exclusion faite peut-être de quelques ensembles $E_k(k=0,\pm 1,\pm 2,\pm 3,\ldots)$;

3º les ensembles E_k possèdent les propriétés suivantes :

Quel que soit a et $\eta > 0$ — $\overline{\mathcal{M}}_k \{ \delta E_k(x, x+a) \}$ est une fonction de x, qui est $\leq \eta$ pour toute valeur de x, exclusion faite peut-être d'un ensemble E, avec $\delta E \leq \eta$.

Théorème I. — La classe de fonctions (p, p, β) est identique avec la classe de fonctions (p, p, α) (loc. cit.).

Théorème II. — Toute fonction B p. p. est une fonction p. p. β.

THEORÈME III. — La condition nécessaire et suffisante pour que f(x) soit B p. p. consiste en ce que f(x) est p. p. α , que f(x) soit asymptotiquement uniformément sommable.

THÉORIE DES MÉCANISMES. — Sur certains phénomènes de chocs se produisant dans les différentiels. Note (') de M. Jean Grégoire, présentée par M. d'Ocagne.

L'objet de cette étude est relatif à certain phénomène auquel donnent lieu les essieux AR dits oscillants, sur lesquels chaque roue reste perpendiculaire à son arbre d'entraînement. Ces arbres sont articulés de part et d'autre du carter de différentiel par l'intermédiaire de joints à la Cardan ordinaires. Si l'on se place dans le cas de la voiture lancée sur un plan en roue libre, on constate que les variations de vitesse du différentiel donnent naissance à des chocs répétés entre les dents de la grande couronne et celles du pignon d'attaque. C'est la théorie mathématique de ce phénomène que nous nous sommes proposé d'analyser.

Supposons que les roues arrière tournent à une vitesse β constante et que les arbres de roue fassent des angles θ avec l'horizontale.

La vitesse a d'un planétaire est donnée par la formule

$$\alpha = \frac{\beta \cos \theta}{1 - \sin^2 \theta \sin^2 \gamma},$$

y étant l'angle décrit par l'arbre de roue correspondant. Nous avons également pour l'autre roue

$$\alpha' = \frac{\beta \cos \theta'}{1 - \sin^2 \theta' \sin^2 (y - z)},$$

z étant l'angle de décalage des deux arbres de roue.

La vitesse ω du différentiel est donnée par

$$\omega = \frac{\alpha + \alpha'}{2} = \frac{\beta}{2} \left[\frac{\cos \theta}{1 - \sin^2 \theta \sin^2 y} + \frac{\cos \theta'}{1 - \sin^2 \theta \sin^2 (y - z)} \right].$$

Cette vitesse ω est donc constamment variable.

En supposant z déterminé, $\theta = \theta'$ et en fixant cette valeur de θ on a cherché les valeurs maxima et minima de ω pour une variation de y de 360°.

Si nous posons $\sin^2 \theta = k$, nous avons

$$\omega = \frac{\beta \cos \theta}{2} \left[\frac{1}{1 - k \sin^2 y} + \frac{1}{1 - k \sin^2 (y - z)} \right].$$

⁽¹⁾ Séance du 12 février 1934.

Annulant la dérivée de la fonction entre crochets, en posant 2y - z = t on arrive à l'équation

$$\sin t \left\{ k \cos z \cos^2 t + 2 k (2 - k) \cos t + \cos z \left[(2 - k)^2 + k^2 \sin^2 z \right] \right\} = 0$$

qui se vérifie pour :

 $\sin t = 0$

ce qui donne

$$y = \frac{z}{2}, \qquad \frac{\pi}{2} + \frac{z}{2}, \qquad \pi + \frac{z}{2}, \qquad \frac{3\pi}{2} + \frac{z}{2};$$

$$k \cos z \cos^2 t + 2k(2-k)\cos t + \cos z [(2-k)^2 + k^2 \sin^2 z] = 0.$$

Cette équation du deuxième degré en $\cos t$ peut donner selon les valeurs de z et de θ des valeurs réelles pour t.

La discussion de cette équation fait ressortir que pour θ déterminé, certaine valeur de z laisse apparaître ces valeurs nouvelles de t. Si nous faisons varier z entre o et 90° il existe une valeur q de z qui donne pour ω quatre nouveaux mâxima ou minima. Donc, pour une variation de y de o à 360°, et pour z variant de o à q il y a quatre maxima ou minima de ω ; pour z variant de q à $\pi/2$ il y en a quatre autres qui s'ajoutent aux précédents.

A chaque maximum ou minimum correspond un changement de sens de l'accélération du différentiel, et, par conséquent, de la grande couronne qui en est solidaire, ce qui entraîne un choc entre les dents de cette grande couronne et celles du pignon d'attaque.

Le moyen de supprimer cet inconvénient réside dans la substitution d'un joint homocinétique (1) au joint à la Cardan. Les conclusions de cette théorie mathématique ont d'ailleurs été pleinement confirmées par l'expérience.

MÉCANIQUE APPLIQUÉE. — Sur le couple de frottement des paliers à billes. Note (2) de M. R. Swyngedauw, présentée par M. Henri Villat.

J'ai démontré (3) que, lorsqu'un arbre tourne entre quatre paliers à billes identiques, graissés normalement à l'huile, deux extrêmes sur

⁽¹⁾ Nous rappellerons que nous avons fait connaître un tel joint (Comptes rendus, 190, 1930, p. 162).

⁽²⁾ Séance du 19 février 1934.

⁽³⁾ Delfosse et Swyngedauw, Comptes rendus, 196, 1933, p. 41.

lesquels il pose, deux intermédiaires tirés vers le bas, le couple de frottement de cet arbre sur les paliers intermédiaires est de plus de 20 pour 100 inférieur à celui qui le freine sur les paliers extrêmes, et que chacun de ces couples est supérieur d'environ 20 pour 100 à celui qui s'exerce sur la bague externe et que l'on mesure à la balance; de sorte que, pour un même palier, il y a quatre couples de frottement à considérer, avec une huile en quantité et qualité données, à une température donnée.

Aucune des expressions analytiques proposées jusqu'ici ne rend compte de ces faits; les considérations suivantes permettent d'établir une formule qui s'accorde avec tous les faits observés:

1° Le frottement qui s'exerce entre billes ou entre billes et bagues se compose du frottement d'acier sur acier aux points de contact et de celui des épilamens entre eux aux régions qui entourent ces points, de sorte que le coefficient de frottement est de la forme

$$f = g_0 + g\mu$$
.

 g_0 , constante dépendant de la nature des solides; g, une autre constante, et μ la viscosité de l'huile à la température des épilamens. Si l'on désigne par k la somme arithmétique des pressions normales aux surfaces aux points de contact baignés par l'huile, par k' cette somme aux contacts hors de l'huile, le couple de frottement qui résulte de ces contacts peut se représenter par la formule

$$(m_0 + m\mu)k + (m_0 + m\mu')k',$$

 m_0 et m étant deux constantes, la première proportionnelle à g_0 , la deuxième à g, en désignant ici par μ la viscosité de la température t du bain d'huile, et par μ' la viscosité moyenne de l'huile des épilamens aux contacts hors du bain; celle-ci est sensiblement égale à celle qui correspond à la température T du sommet du palier, qu'une Note antérieure a montrée supérieure (') à la température du bain.

Lorsque les paliers intermédiaires sont tirés par une force P suivant la verticale dirigée vers le bas :

a. Dans les paliers extrêmes qui sont porteurs, les billes baignées par l'huile sont surpressées et k devient k+p, tandis que les billes hors de l'huile sont soulagées, k' devient k'-p', et le couple de frottement aux contacts

⁽¹⁾ Loc. cit.

billes-bagues devient:

$$c' = (m_0 + m\mu)(k+p) + (m_0 + m\mu')(k'-p').$$

b. Dans les paliers intermédiaires, qui sont tirés vers le bas, la charge des billes hors de l'huile augmente, celle des billes baignées dans la masse diminue; k devient $k-p_1$ et k', $k'+p'_1$, de sorte que le couple de frottement aux contacts billes-bagues des paliers à billes surpressées hors de l'huile devient:

$$c'_{1} = (m_{0} + m\mu)(k - p_{1}) + (m_{0} + m\mu'_{1})(k' + \widehat{p}'_{1}),$$

 μ_1 étant, d'après la Note citée, légèrement inférieur à la valeur μ' des paliers à billes surpressées dans l'huile.

Si l'on pose k + k' = K et qu'on observe que p, p', p_1, p'_4 sont proportionnelles à la charge P, c' est évalué par excès entaché d'une erreur qui peut atteindre 8 pour 100 environ par l'expression

$$c' = (a_0 + a\mu)(P + K),$$

et c' par défaut, avec la même approximation, par

$$(2)^{1}$$
, $(2)^{1}$,

 a_0 et a étant deux autres constantes.

Le couple moyen, absorbé par palier aux contacts billes et bagues lorsque l'arbre tourne entre quatre paliers, dont les deux intermédiaires sont tirés vers le bas, est exprimé, avec une exactitude supérieure à celle qui donne c' et c', par la formule

(3)
$$c'_{m} = a_{0} + a \frac{(\mu + \mu'_{1})}{2} (P + K),$$

car l'erreur par excès sur c' compense sensiblement l'erreur par défaut sur c'.

2° Aux frottements des contacts billes-bagues s'ajoutent les forces résistantes créées par l'huile qui sont des forces extérieures au système bagues et billes recouvertes de leurs épilamens.

Les forces tangentielles à la surface de la bague externe qui est au repos sont plus faibles que celles qui s'exercent sur les surfaces en mouvement des billes ou de la bague interne par un processus analogue à celui qui rend le frottement sur la surface mobile supérieur à celui qui s'exerce sur la surface fixe des paliers à film d'huile; d'autre part, les composantes de la résistance qui sont normales aux billes ont un moment différent de zéro, tandis que celles qui sont normales aux bagues ont un moment nul. Comme le couple de frottement dù au mouvement des billes dans le bain d'huile est le même, que les billes surpressées soient dans l'huile ou hors de l'huile, le couple c ou c_1 mesuré sur la bague externe dépasse c' ou c_1 défini plus haut d'un même couple γ . Le couple C ou C_1 appliqué à l'arbre dépasse c' ou c_4' d'un même couple $\Gamma > \gamma$.

γ et Γ sont proportionnels à la viscosité de l'huile et à la vitesse angulaire et croissent avec la quantité d'huile du palier. On obtient ainsi pour les couples C ou C, appliqués à l'arbre et c ou c, mesurés sur la bague externe des paliers intermédiaires, des expressions qui sont vérifiées par l'expérience dans toutes leurs conséquences.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — Sur l'intégration des équations de Dirac. Note de M. Loève, présentée par M. L. de Broglie.

Nous nous proposons d'introduire explicitement les données initiales dans l'expression des Ψ — solutions du système d'équations aux dérivées partielles du premier ordre caractérisant, d'après Dirac, le mouvement d'un corpuscule de masse au repos m_0 en l'absence du champ extérieur.

Ces Ψ s'obtiennent habituellement par superposition des solutions élémentaires, ondes planes monochromatiques, et s'écrivent (4):

(1)
$$\Psi_{k} = \int \int_{-\infty}^{+\infty} \int \left[a_{k}(p_{x}, p_{y}, p_{z}) e^{\frac{2\pi l}{\hbar} (\mathbf{W} t - p_{x} x - p_{y} y - p_{z} z)} + b_{k}(p_{x}, p_{y}', p_{z}) e^{\frac{2\pi l}{\hbar} (-\mathbf{W} t - p_{x} x - p_{y} y - p_{z} z)} \right] dp_{x} dp_{y} dp_{z}$$
avec
$$\frac{\mathbf{W}}{c} = + \sqrt{m_{0}^{2} c^{2} + p_{x}^{2} + p_{y}^{2} + p_{z}^{2}} \qquad (k = 1, 2, 3, 4).$$

On sait que les huit a_k et b_k sont liés par quatre relations, les conditions initiales

(2)
$$\Psi_k(x, y; z, o) = F_k(x, y, z)$$

donnant les quatre autres.

Afin d'introduire explicitement les Fk on peut, en se limitant au cas d'une

⁽⁴⁾ Louis Dr Broglie, L'électron magnétique, 1934, p. 265 (Hermann, éditeur).

seule variable spatiale z, soit transformer (1) par une méthode due à Poincaré (1), soit intégrer directement par la méthode de Riemann.

Nous prenons, afin de simplifier l'écriture,

$$\frac{h}{2\pi m_0 c} (= 0.4 \times 10^{-10} \text{ cm pour l'electron})$$

pour unité de longueur et, pour unité de temps,

$$\frac{h}{2\pi m_0^* c^2} (= 0.13 \times 10^{-20} \sec pour l'électron),$$

de sorte que l'unité de vitesse est la vitesse de la lumière c=t. Nous supposons les $F_k(z)$ normées nulles en dehors d'un intervalle (-a, +a), c'està-dire que fpour t=0, le corpuscule se trouve avec certitude sur (-a, +a).

Nous obtenons alors

$$\Psi_k(z,t) = \frac{1}{2} \tilde{\mathbf{F}}_k(z-t) + \frac{1}{2} \mathbf{F}_k(z+t) + \frac{1}{2} \int_{z-t}^{z+t} V_k(u,z,t) du$$

avec

$$\mathbf{V}_{k}(u,z,t) = \mathbf{G}_{k}(u) \, \mathcal{J}_{0} \left[\sqrt{t^{2} - (u-z)^{2}} \right] - \frac{t}{\sqrt{t^{2} - (u-z)^{2}}} \mathbf{F}_{k}(u) \, \mathcal{J}_{1} \left[\sqrt{t^{2} - (u-z)^{2}} \right],$$

où \mathcal{J}_0 et \mathcal{J}_4 désignent les fonctions de Bessel de première espèce et d'ordre o et 1 et les G_k sont des fonctions linéaires des F_k et $\partial F_k/\partial z$.

II. Ces intégrales présentent quatre discontinuités :

$$\mathbf{Z} = -a \pm t, \quad \mathbf{Z} = a \pm t$$

se propageant avec la vitesse de la lumière.

D'autre part, les conditions initiales font distinguer cinq cas :

⁽¹⁾ Henri Poincart, Théorie analytique de la théorie de la chaleur, 1895 (Carré, éditeur).

Limitons-nous, pour fixer les idées, à la propagation dans le sens des Z croissants.

Le front de l'onde se propage avec la vitesse c=1. Mais le train d'ondes s'allonge comme si l'onde se propageait dans un milieu élastique où la résistance est proportionnelle au déplacement Ψ . Ceci distingue nettement ce cas de celui de la propagation de l'électricité dans un fil, lequel correspondrait à une résistance proportionnelle à la vitesse et où s'introduisent d'ailleurs des fonctions de Bessel à argument imaginaire.

Si l'incertitude sur la position initiale se réduit à o, on a une onde $\psi_k = 1/2 \, F_k(z-t)$ (les F_k représentent ici une extension naturelle de la fonction δ) se propageant avec la vitesse de la lumière, ceci correspond à l'une des deux valeurs propres de l'opérateur de vitesse de Dirac, $-c\alpha_3$ et signifie qu'une mesure précise de la position imprime au corpuscule la vitesse c (4), sinon on a une sorte de paquet d'ondes passant au point z entre les instants t-a et t+a (deuxième cas) et laissant derrière lui une traînée correspondant à un «éparpillement » de la probabilité de présence du corpuscule, que l'on peut évaluer en tout point z à distance finie pour t suffisamment grand, en se servant des expressions asymptotiques des fonctions de Bessel à argument réel. Nous trouvons alors pour la densité φ de probabilité de présence du corpuscule une expression de la forme

$$\frac{1}{t}[A + B\cos(2t + \varphi)],$$

indépendante de z, A, B et φ étant fixés par les données initiales. Donc, φ tend vers zéro avec 1/t, mais oscillant, en général, avec la fréquence $2m_0c^2/h$ (par seconde = 2.5×10^{20} pour l'électron). Ainsi apparaît, d'une façon tout à fait générale, le battement des ondes à énergie positive avec les ondes à énergie négative.

Ces résultats semblent pouvoir donner une signification aux vitesses très voisines de c de certains rayons β.

L'étude faite est susceptible de diverses extensions, par exemple au cas de trois dimensions spatiales.

⁽¹⁾ P.-A.-M. Dirac, Quelques problèmes de Mécanique quantique (Annales de l'Institut Henri Poincaré, 1, 1930-1931, p. 397).

ACOUSTIQUE. — Sur l'absorption quantique du son dans les gaz. Note de M. Y. Rocard, présentée par M. Fabry.

Considérons un gaz dont les molécules sont en majorité dans un état fondamental sans énergie de vibration, une faible fraction étant dans un premier état excité. La chaleur spécifique sous volume constant C_o de ce gaz différera à peine de la chaleur spécifique C, correspondant seulement aux degrés de liberté de translation et rotation. Si l'on considère l'équilibre entre les deux espèces de molécules comme régi par une loi d'action de masse, la propagation d'une onde sonore vient déranger cet équilibre en faisant varier la température, et si l'on reconstitue la théorie de la propagation du son dans un tel gaz, on trouve une légère dispersion de la vitesse du son et une absorption qui peut être considérable. La possibilité d'un tel effet a été signalée par Einstein en 1913 pour le cas d'un gaz en équilibre de dissociation, notion qui a été étendue au cas de tous les gaz (Herzfeld et Price, Bourgin, Henry, Grossmann, Kneser). En présentant les résultats théoriques sous une forme plus perfectionnée, nous aboutissons, pour la vitesse du son C et le coefficient d'absorption α, aux formules rigoureuses suivantes:

$$(1) \qquad \frac{\omega^2}{C^2} - \alpha^2 = \frac{\omega^2 \rho}{P} \left[\frac{(R + C_{\nu}) C_{\nu} \omega_0^2 + (R + C_{1}) C_{1} \omega^2}{(R + C_{\nu})^2 \omega_0^2 + (R + C_{1})^2 \omega^2} \right],$$

$$\alpha = \frac{\omega^2 \rho}{2P} \frac{C}{\omega_0} \left[\frac{\omega_0^2 R(C_{\nu} - C_t)}{(R + C_{\nu})^2 \omega_0^2 + (R + C_t)^2 \omega^2} \right],$$

où ω₀ est une quantité qui pour le moment ne saurait être demandée qu'à l'expérience. R, constante des gaz parfaits; P, pression; ρ, densité.

Nous voudrions ici attirer l'attention sur deux points: tout d'abord, la connaissance expérimentale de l'absorption détermine, grâce à la formule (2) non seulement la constante ω_0 , mais aussi l'excès $C_e - C_4$ de la chaleur spécifique C_6 sous volume constant du gaz sur la chaleur spécifique C_4 réduite aux degrés de liberté géométriques. Ainsi, pour l'air, la fréquence ν_0 correspondant à ω_0 paraît valoir 8.10° d'après les résultats expérimentaux, la valeur de α à cette fréquence étant de l'ordre de 0,10 C. G. S., d'où nous déduisons $C_e - C_4 = 0,009\,C_4$, valeur bien faible pour qu'on puisse la demander à l'expérience directe, et que l'absorption sonore détermine au contraire assez bien. C'est donc sculement 1/100° de l'énergie interne qui correspondrait à la vibration des molécules pour l'air dans les conditions usuelles.

En outre, la valeur de $C_0 - C_1$ étant connue, la formule (2) nous permet quelques comparaisons avec les autres causes d'absorption connues, à toutes fréquences : on trouve alors qu'il existe un domaine autour de $\omega = \omega_0$, c'est-à-dire dans les ultrasons accessibles, où l'absorption quantique décrite comme nous l'avons fait, joue un rôle important et bien mis en lumière par les auteurs que nous avons cités. Mais par contre, si ω vaut 3 ou 4 fois ω_0 pour l'air, davantage pour d'autres gaz, les causes classiques d'absorption (viscosité, conductibilité, diffusion) redeviennent prépondérantes. Enfin aux basses fréquences, aux fréquences audibles notamment, l'absorption quantique reste importante; pour l'air nous arrivons à

$$\alpha = 0.807.10^{-14} \omega^2$$
.

valeur trois fois plus importante que celle due à la viscosité, et trente fois plus importante que celle due à la conductibilité thermique.

On notera aussi que la formule (1) doit être prise en considération si l'on désire mesurer le rapport des chaleurs spécifiques d'un gaz par des mesures de vitesses d'ultrasons. En outre, la connaissance expérimentale de ω_0 fournira d'importants renseignements sur la structure des molécules quand on saura mieux évaluer comment l'énergie de translation ou de rotation s'échange dans les chocs moléculaires avec l'énergie de vibration.

ÉLECTRICITÉ. — L'hystérèse thermique du pouvoir inducteur spécifique et de la conductibilité de solutions aqueuses de gélatine. Note de MM. Arcadius Piekara et Bruno Piekara, présentée par M. A. Cotton.

L'ensemble des travaux sur le pouvoir inducteur spécifique (p. i. s.) de la gélatine ne nous semble pas épuiser le sujet et les résultats obtenus par différents auteurs sont en désaccord évident. Voiciles résultats de quelques auteurs :

1º R. Keller (¹) et R. Fürth (²) : le p. i. s. des solutions de gélatine est plus petit que celui de l'eau et il décroît lorsque la concentration augmente;

2º P. Girard et N. Marinesco (3): le p. i. s. des solutions de gélatine est considérablement plus grand que celui de l'eau; le p. i. s. d'un sol est *identique* à celui du gel;

⁽¹⁾ Koll. Zeitschr., 29, 1921, p. 193.

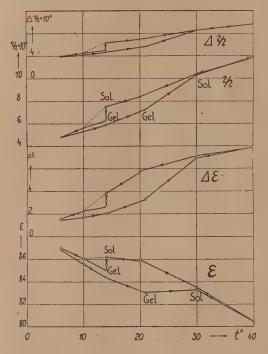
⁽²⁾ Ann. der. Phys., 70, 1923, p. 63.

⁽³⁾ C. R. Soc. de Biol., 102, 1929, p. 302 et 726.

3° R. Fricke et L. Havestadt (1): le p. i. s. des solutions de gélatine est plus grand que celui de l'eau; le p. i. s. d'un sol est plus grand que celui du gel; mais la conductibilité dans les deux états est presque la même;

4° E. May et H. Schaefer (2) confirment les résultats cités sous le n° 1°, qui semblent cependant peu convaincants.

Dans ces conditions, nous avons entrepris quelques séries de recherches pour voir si décidément le p. i. s. (ϵ) et la conductibilité (x) dépendent de



la concentration et de la température (et en partie aussi du pH), particulièrement pendant la transformation sol \rightarrow gel et vice versa. Nous avons employé une gélatine « pour émulsions »; elle était toujours, avant les mesures, soumise pendant quelques dizaines d'heures, à une électrodyalise à la température de o°. Les méthodes de mesure du p. i. s. ($\nu \sim 10^6 \text{ sec}^{-1}$) et de la conductibilité (fréquence sonore) seront décrites plus tard. Nous nous bornerons ici à donner les résultats typiques

⁽¹⁾ Zeitschr. f. anorg. u. allg. Chem., 196, 1931, p. 120.

⁽²⁾ Zeitschr. f. die ges. exp. Med., 84, 1932, p. 240.

obtenus pour une solution de concentration 0,78 pour 100. Ces résultats sont représentés par les courbes de la figure, qui montrent un nœud d'hystérèse, comme celles qui représenteraient la viscosité. Δε signifie la différence entre le p. i. s. de la solution de gélatine et celui de l'eau pure (soigneusement redistillée); Δε signifie la même différence pour les conductibilités (en ohm-1.cm-1). Les mesures étaient effectuées dans l'ordre indiqué par des flèches sur la figure en partant de la température de 39°,9. Le sol, d'abord fluide, devient visqueux à 14° et se transforme en gel (les mesures ont été répétées à cette température après 15 minutes et 75 minutes). Le gel formé devient lors du réchauffement mou à 21° et se transforme à nouveau en sol (on a fait deux mesures à 6° à 10 minutes d'intervalle).

Les mesures ci-dessus, ainsi que de nombreuses autres mesures effectuées avec des concentrations comprises entre 0,51 pour 100 et 1,24 pour 100, montrent que:

1° le p. i. s. des solutions de gélatine est plus grand que celui de l'eau pure et croît avec la concentration;

2° le p. i. s. d'un sol est plus grand que celui d'un gel dans les mêmes conditions;

3º la conductibilité d'un sol est notablement plus grande que celle d'un gel;

 4° la différence entre le p. i. s. de la solution de gélatine et celui de l'eau pure (Δz) augmente avec la température.

Le dernier fait semble indiquer que lorsque la température s'élève les molécules-géantes de glucine (qui constituent presque entièrement la gélatine) sont de plus en plus libres; peut-être aussi leurs moments électriques deviennent-ils plus grands. Néanmoins leur liberté dans l'état de gel, quoique un peu diminuée, reste encore étonnamment grande.

ELECTRONIQUE. — Diffusion et absorption des électrons positifs traversant la matière. Note (¹) de MM. J. Thibaud et F. Dupré La Tour, présentée par M. Maurice de Broglie

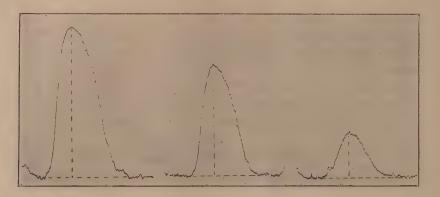
L'un de nous a montré (2) que les électrons positifs, en traversant la matière, se dématérialisaient, avec émission de photons, après un parcours

⁽¹⁾ Séance du 19 février 1934.

⁽⁸⁾ J. Тиваць, Comptes rendus, 197, 1933, p. 1629. Voir aussi F. Joliot, ibid., 197, 1933, p. 1622, avec les remarques présentées à ce propos (ibid., 198, 1934, p. 564).

qui correspond au moins à 500 mg/cm². Cette annihilation est précédée d'une absorption (diminution du nombre des corpuscules transmis par un écran interposé) qui rappelle beaucoup celle que subissent les électrons négatifs (effet de diffusion des corpuscules dans l'écran). L'objet de cette Note est de montrer, par de nombreuses mesures faites sur divers éléments, la généralité de cette loi d'absorption.

Le dispositif de la trochoïde se prête bien à des recherches quantitatives sur les électrons positifs, principalement par enregistrement photographique des corpuscules : la répartition du noircissement dans la raie obtenue (voir la figure), étudiée au microphotomètre enregistreur Chalonge-



Lambert, pouvant être reliée au nombre d'électrons atteignant le film dans un temps donné.

- a. La loi du noircissement photographique, en fonction de l'intensité, est la même que pour les électrons négatifs (1): nous avons vérifié que la densité s (log de l'opacité) était proportionnelle, jusqu'à s=1, au nombre d'électrons positifs incidents.
- b. Les écrans absorbants sont disposés directement sur le film et fortement serrés contre lui. Des exemples de courbes de noircissement obtenues avec des épaisseurs matérielles et des temps de pose très différents sont visibles sur la figure (intensités de corpuscules transmis : 1; 8×10^{-2} ; 2×10^{-2} , de gauche à droite). En fait ce sont les temps de pose qui varient (de 1 à 40) avec l'épaisseur, les densités s restant dans des limites assez étroites telles que 0,5-0,1.
 - c. Pour chaque élément Z, on représente le logarithme des inten-

⁽¹⁾ Voir, par exemple, W. Bothe, Zeits. f. Phys., 8, 1922, p. 243.

sités transmises (ou des densités photographiques) en fonction des masses superficielles d'absorbant interposées sur le trajet des trochoïdes. La courbe obtenue se compose, en général, de deux parties : jusqu'à 50 à 70 mg/cm² légèrement concave (¹) vers les abscisses; puis, de cette région jusqu'à 500 mg/cm², la représentation du phénomène devient rectiligne [voir la courbe du platine sur la figure de la note (²)]. L'absorption des électrons positifs suit une loi simple, exponentielle, et l'on peut définir un coefficient massique d'absorption μ/ρ .

d. Voici les résultats des mesures du coefficient μ/ρ pour divers éléments Z, à l'état de lames minces (l) ou de poudre (p) tassée entre deux lamelles planes en verre.

Z. μ/ρ.	Z. μ/ρ.	Z. μ/ρ.
C 6 11^{\star} l	Zn 30 9 l	Sn 50 9,1 l
Al 13 7 8,3 l	As 33 9,8 p	Cé 58 9* p
Ca, 20 9* 1	Mo 42 8,8 l	Ta 73 rr · l
$Mn \dots 25 \times 8.8 p$	Pd 46 10* 1	Pt 78 9,0 l
Ni 28 10*/ l	Ag 47 10 l	Au 79 9,2 l
	Cd., 48. 7,8 l	

Le coefficient d'absorption μ/ρ d'électrons positifs excités dans le plomb par les rayons γ du thorium conserve une valeur voisine de 9, les variations extrêmes (8 à 11) étant imputables, pour une part, aux incertitudes de mesure, mais également à une variation en fonction du nombre atomique Z (les valeurs les moins sûres, marquées *, sont déterminées à 10 pour 100 près). On rapprochera la valeur $\mu/\rho=8,5$ obtenue, dans le cas de l'air, par une méthode un peu différente (3).

e. Comparaison avec les électrons négatifs. — On sait que, pour ces corpuscules, on observe une absorption exponentielle lorsque les électrons présentent (comme c'est le cas pour nos électrons positifs) une certaine inhomogénéité de vitesse (*). On remarquera que les coefficients massiques mesurés, qu'il s'agisse d'électrons positifs ou négatifs, sont du même ordre

⁽¹⁾ Les corpuscules abordent presque tangentiellement la surface de l'absorbant (trajectoires trochoïdales): les plus lents d'entre eux sont rapidement diffusés sous des angles considérables et renvoyés, en partie, vers le film; d'où l'absorption apparente plus faible pour ces couches superficielles.

⁽²⁾ J. THIBAUD, loc. cit.

⁽³⁾ J. Thibaud, Comptes rendus, 198, 1934, p. 563.

⁽⁴⁾ Voir Crowther, Proc. Camb. Soc., 15, 1910, p. 442; MADGWICK, Proc. Camb. Soc., 23, 1927, p. 982; Fournier, Thèse, Paris, 1927.

de grandeur : ainsi l'étude de l'absorption, dans le platine, faite par la même méthode de la trochoïde, mais avec les électrons négatifs excités dans le plomb par les rayons γ du thorium, conduit au coefficient $\mu/\rho = 13.7$ (1).

Nous conclurons, qu'en pénétrant dans la matière, et au moins jusqu'à une masse absorbante de 500 mg/cm⁻², les électrons positifs se comportent comme les électrons négatifs: ils subissent des diffusions multiples près des centres chargés atomiques, avec ralentissement progressif. C'est seulement quand ils ont perdu la plus grande part de leur énergie cinétique qu'ils peuvent se dématérialiser, phénomène qui se manifeste, sur les courbes d'absorption, par l'apparition d'un palier presque parallèle à l'axe des abscisses (¹).

PHOTOÉLECTRICITÉ. — Remarques sur la comparaison des propriétés des cellules à vide et des cellules à atmosphère gazeuse. Note de MM. G.-A. Boutrey et J. Orcel, présentée par M. A. Cotton.

M. L. Capdecomme (2) signale l'intérêt que présente l'emploi des cellules photoélectriques pour la mesure des pouvoirs réflecteurs des cristaux opaques.

Il convient de remarquer que l'un de nous avait antérieurement montré (3) tout le parti que l'on pouvait tirer des méthodes photoélectriques pour évaluer cette constante optique au cours de l'étude microscopique de ces cristaux dans les minerais métalliques; depuis lors, cette méthode est devenue d'un usage courant dans beaucoup de laboratoires de Minéralogie.

D'autre part M. L. Capdecomme, dans sa comparaison entre les propriétés des cellules à atmosphère gazeuse et des cellules à vide, parvient à des conclusions dont certaines paraissent discutables:

1° Tout d'abord il indique que les cellules à atmosphère gazeuse ne sauraient donner de courants proportionnels aux flux lumineux incidents, même si ces flux sont très petits. Au contraire la proportionnalité serait vérifiée à 1/400° près pour la cellule à vide utilisée par lui (cathode complexe à base de caesium).

⁽¹⁾ J. THIBAUD, loc. cit.

⁽²⁾ Comptes rendus, 198, 1934, p. 462. 10 . At A polyment grave, not given by

⁽³⁾ J. Orcel, Comptes rendus, 185, 1927, p. 1055; Bull, Soc. franc. Minér., 53, 1930, p. 301-349.

Il est nécessaire de signaler à ce propos qu'on se heurte, dans la définition du rapport de deux flux lumineux tombant sur la même cellule, à de multiples difficultés: incertitudes sur la définition géométrique de la source, sur l'évaluation des distances, sur le diamètre des pupilles; variations de la température de brillance, de l'état de polarisation du faisceau; influence de l'incidence variable des rayons lumineux tombant sur la cellule, etc.. Sauf dans des cas très rares (par exemple: emploi d'un coin de verre absorbant en lumière monochromatique) il semble difficile d'atteindre la précision annoncée.

Nous nous sommes contentés de vérifier à plusieurs reprises que le départ des caractéristiques à flux variables et tension constante de quelques cellules à atmosphère gazeuse était rectiligne à 1 pour 100 près environ jusqu'à des flux égaux ou supérieurs à 1/100° de lumen (¹). La proportionnalité s'étend d'autant plus loin que la tension appliquée aux bornes de la cellule est plus faible.

L'emploi d'une tension relativement élevée est encore légitime si les flux utilisés sont très petits et si l'on n'approche pas trop du potentiel disruptif. Ces conditions sont celles de la mesure des pouvoirs réflecteurs dans la méthode imaginée par l'un de nous (2).

2º M. Capdecomme recommande l'emploi, dans les mesures, de tensions accélératrices allant jusqu'à 246 volts avec le type de cellule qu'il utilise. C'est un fait bien connu (³) que les caractéristiques des cellules dont la couche émissive cathodique est de structure complexe ne commencent à montrer de saturation nette que pour des potentiels dépassant souvent 150 volts. Mais la fragilité des cathodes complexes à base de cæsium est telle que des tensions de cet ordre risquent de les altérer rapidement.

Des potentiels accélérateurs de 80 volts semblent déjà avoir provoqué dans les essais de M. Capdecomme l'apparition d'anomalies dues, peut-être, au vide insuffisant qui règne en général dans ces cellules.

3º Enfin nous pensons que l'influence des variations accidentelles de la tension accélératrice ne devrait pas présenter, toutes choses égales d'ailleurs, plus d'importance avec des cellules à atmosphère gazeuse

⁽¹⁾ G. A. Boutry, Comptes rendus, 192, 1931, p. 411; Mesures de densités photographiques par la méthode photoélectrique (Thèse, Paris, 1933, Chap. III).

⁽²⁾ J. ORCEL, loc. cit.

⁽³⁾ L'article de E. B. Linford (Reviews of Modern Physics, 5, 1933, p. 34-61) rassemble les références principales concernant cette question.

qu'avec des cellules à vide, pourvu que les caractéristiques du circuit aient été judicieusement choisies. D'ailleurs l'emploi de bonnes batteries d'accumulateurs permet de supprimer ces variations.

Nous ferons remarquer en terminant qu'il n'est légitime de comparer, du point de vue sensibilité et fidélité, des cellules de ces deux catégories, qu'à la condition que leurs cathodes soient de même nature.

MAGNÉTISME. — Effets magnétothermoélectriques longitudinaux dans le nickel et dans le fer; lois expérimentales. Note (¹) de M. Alb. Perrier et M^{ne} T. Kousmine, transmise par M. Pierre Weiss.

I. Les problèmes qui font l'objet de cette Note sont envisagés en général comme ressortissant au moins à deux phénomènes distincts, la variation magnétique des forces électromotrices thermoélectriques et la différence de potentiel thermomagnétique longitudinale. L'identité de ces types d'effets a été établie ailleurs par l'un de nous (²). Expérimentalement, l'ensemble de ces problèmes peut se ramener pour le ferromagnétisme à celui des f. é. m. d'un couple comprenant le métal ferromagnétique successivement non aimanté, aimanté normalement, puis enfin parallèlement au gradient de température, et un autre métal pratiquement insensible au champ magnétique. On en déduit les f. é. m. des couples formés deux à deux par les échantillons ferromagnétiques dans les trois états ci-dessus caractérisés.

Les questions théoriques auxquelles cette étude expérimentale se rattache ont dirigé notre effort en particulier vers la comparaison des effets normaux et parallèles sur les mêmes échantillons; il n'existe à notre connaissance pas de recherches d'ensemble de cette sorte; nous décrirons dans un autre recueil la technique mise en œuvre.

II. Les échantillons, du nickel laminé de la Mond Nickel Co, et du fer électrolytique très pur, étaient taillés en lames rectangulaires; nous avons étudié, en outre, des fils de fer doux du commerce. Tous ont été recuits au four électrique entre 900° et 1000°. Le tableau contient un extrait des données

⁽¹⁾ Séance du 19 février 1934.

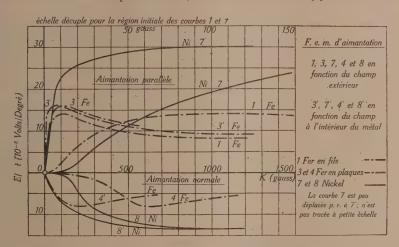
⁽²⁾ A. Perrier, Arch. Sc. phys. et nat., 5e série, 9, 1927, p. 347; H. P. A., 1, 1928, p. 291; 3, 1930, p. 400; voir aussi Bull. Soc. vaud. Sc. nat., 36, 1928-1929, p. 645, et un Mémoire de T. Kousmine, à paraître prochainement in Helvetica Physica Acta.

numériques, choisies pour faire ressortir les résultats essentiels. Le champ magnétique ε est exprimé en gauss et la f. é. m. ΔΕ en 10-8 volt/degré.

Les signes sont fixés en choisissant comme positif le sens du pouvoir thermoélectrique propre du métal. On a consigné dans le tableau numérique les champs extérieurs; les courbes dont le uuméro est accentué sont tracées en fonction des champs réels qui comportent une certitude moins élevée.

H.	Ni. AE]].	Ŋi.ΔE1. ·	· Fe. AEH.	Fe. ΔE_{\perp} .	'Fe (fils) ΔΕ[]
55,5	-12,4	0.14	14,5	0,0	+12,9
92,5	+12,5	- 0,41	· +15,6 ·	-0,25	+13,9
III .	+19,7	- 0,73	+16,0		+14,0
185	+24,9	4,02	+15,1	→o,6.	+13,3
277	+26,0	- 8,04	+14,0	-1,73	+12,1
555	+28,4	-11,9	+11.3	-7,35	+9,55
629				8,0	
925	+29,6	-13,3	+ 9,7	-6,6	+.8,5
LITO	+3o, 1	:-13,6	+ 9,2	$_{1}^{+}$ -5,6	+ 8,3
1300	+30,1	-13.3	+ 9.2		+8,2

III. Dans tous les corps observés, les effets de même type sont de même



signe dans l'intervalle étudié, des champs faibles jusqu'au voisinage de la saturation. L'aimantation parallèle au gradient de température élève toujours le pouvoir thermoélectrique: l'aimantation normale, au contraire, l'abaisse toujours.

L'apparition de limites correspondant à la saturation est manifeste sur toutes les courbes, particulièrement sur celles du nickel, en corrélation

avec la moindre intensité des effets démagnétisants dans ce métal. On constate cette différence caractéristique que dans le nickel les effets tant normaux que parallèles croissent régulièrement de zéro à leur limite, tandis que dans le fer ils accusent des maxima remarquablement nets, confirmant et étendant notablement ce qui avait été incidemment reconnu ou présumé pour $\mathcal{H}\|$ par d'autres chercheurs.

Nous n'avons jamais observé, le champ inducteur croissant, de changement de signe d'aucun des effets. Ceux que quelques travaux antérieurs ont signalés se manifestent seulement dans des champs faibles et y sont sans doute explicables, si l'on fait usage de cycles complets d'aimantation et non, comme nous, des sommets des cycles. Ils peuvent d'ailleurs fort bien être imputables aussi à des causes parasites, telles que des anisotropies texturales moyennes subsistant par suite de recuits insuffisants.

SPECTROSCOPIE. — Spectres d'absorption infrarouges des orthodiméthylcyclohexanes stéréoisomères. Note de MM. O. MILLER et J. LECOMTE, présentée par M. A. Cotton.

Nous avons relevé, avec les spectrographes enregistreurs précédemment décrits (1), entre les fréquences de 495 et 1450 cm⁻¹ environ (en longueurs d'onde 20⁴, 2 à 6⁴, 9) les spectres d'absorption des orthodiméthylcyclohexanes stéréoisomères, préparés par l'un de nous (2).

I. A notre connaissance, on n'avait pas encore mesuré l'absorption infrarouge de deux stéréoisomères: comme leur structure moléculaire n'est pas la même, on pouvait prévoir que les spectres infrarouges apparaîtraient comme nettement différents, tant par la position des bandes que par leur intensité. C'est bien ce qui résulte du tableau que nous donnons ci-contre. Chacun des stéréoisomères possède en propre des maxima bien marqués qui le caractérisent et qui ne se retrouvent pas dans le spectre de l'autre stéréoisomère (ce qui indique un degré de pureté élevé pour les échantillons étudiés).

II. Si l'on compare les fréquences et les intensités des bandes que nous avons obtenues dans l'infrarouge avec celles qui ont été déterminées, au

⁽¹⁾ P. LAMBERT et J. LECOMTE, Comptes rendus, 189, 1929, p. 155; J. LECOMTE, Comptes rendus, 196, 1933, p. 1011.

⁽²⁾ O. MILLER, Bull. Soc. chim. Belg., 42, 1933, p. 238.

moyen du spectre de dissusion, sur les mêmes échantillons (†), on ne trouve qu'une concordance assez médiocre. Ce résultat se reproduit d'ailleurs toutes les fois qu'il s'agit de composés à noyaux. On notera ainsi que, dans le spectre infrarouge, n'apparaît pas le maximum du-composé trans à 749 cm⁻¹, et que si celui de 498 cm⁻¹ existe, il est trop saible pour que nous ayons pu le déceler. Par contre, les maxima infrarouges de ce même composé trans à 555 et 1033 cm⁻¹ ne se retrouvent pas dans le spectre de dissusion.

Orthodimethylcyclohexanes cis et trans (fréquences en cm-1).

Trans.	• <u>15 </u>		· · · · · · · · · · · Cis	
Absorption dans l'infrarouge.	Effet Raman.		Absorption dans l'infrarouge.	Effet Raman.
				333 f.
<u>`</u> ` ′ ′	415 m.			414 m.
	440 m.			
	498 F.			
			· 537 t.,f.	537 m.
555 m.			596 m.	593 f.
	749 F.	,	721 m.	730 F.
818 m	. 819 m.		803 f.	
852 m.	857 m.		831 a. F.	842 a. F.
879 a. F.			875 m.	. 920 f.
954 F.	950 m.		940 a. F.	944 m.
			974 F.	977 a. F.
√994 m. :5	1005 а. Г.		. 1004 F 6	1005 a. F.
±033 f.	V 199 39 3			
1085 m.	.1078 m		. 1073 m.	1053 m.
				1095 a. F.
iri57 f. 🐪 🥇	1164 a. F.	, · · · · ·	1145 m.	1159 m.
	таі8 а. Г.			1221 m.
1246 f.	1252 m.		: 1240 f	1256 a. F.
	1292 m.			: 1302 a. F.
and his mass	1343 a. F.	Bar at		
large bande	1355 а. Г.		large bande	. 1320 a, F.
	1446 F.			1441 F.
non résolue	1460 F.		non résolue	1455 m.

⁽¹⁾ O. MILLER et L. PIAUX, Comptes rendus, 197, 1933, p. 412.

SPECTROSCOPIE. — Le taux de polarisation de la fluorescence de la vapeur de mercure en présence d'azote. Note de M. A. Kastler, présentée par M. A. Cotton.

Dans une récente Note (1), j'ai étudié le taux de polarisation des raies de fluorescence de la vapeur de mercure pure.

L'addition d'azote à la pression de 1 à 2^{mm} Hg fait passer les atomes 2^3P_1 par choc au niveau métastable 2^3P_0 , d'où l'absorption de la raie 4046 Å même également vers 2^3S_1 . La fluorescence est alors 10 à 20 fois plus intense et les taux de polarisation des raies sont complètement modifiés.

Le calcul de ces taux est simplifié ici par le fait que les chocs des atomes d'azote qui font passer les atomes de mercure de l'état 2°P, à l'état 2°P₀ désorientent ces derniers. L'occupation des divers niveaux magnétiques de 2°P₀ est donc isotrope. L'état 2°P₀ peut donc être considéré comme état initial et le résultat ne dépend que de l'état de polarisation de la raie excitatrice 4046 Å. (L'état de polarisation de la raie 2537 Å est sans influence.)

Ce cas a été étudié expérimentalement par W. Hanle et E. F. Richter, et par E. F. Richter (2), qui en ont également donné l'interprétation théorique élémentaire. (Leur travail constitue une des plus belles confirmations de la théorie de Bohr.) Le calcul complet, tenant compte de la structure hyperfine des raies, a été fait par V. v. Keussler et A. C. C. Mitchell (3).

Le Tableau I, cité par Mitchell, confronte les valeurs théoriques de cet auteur avec les résultats expérimentaux de Richter.

TABLEAU I.

	1		100	. 4046 A. Teles	4358 A.	5461 A.
P_{π}	Mesures	de Richte	er	$+72 \pm 6^{\circ}/_{\circ}$	-49±6%	+ 13 ± 1 °/0
P_{π}	Calculs d	e Mitche	all.,	4 84,7%	-67,0°/0 .	·+8,6%

L'accord n'est pas parfait, Richter ne semble pas avoir étudié la varia-

⁽¹⁾ Comptes rendus, 198, 1934, p. 723.

⁽²⁾ W. HANLE et E. F. RICHTER, Zts. f. Phys., 54, 1929, p. 811; E. F. RICHTER, Ann. der Phys., 7, 1930, p. 293.

⁽³⁾ V. v. Keussler, Zts. f. Phys., 73, 1932, p. 649; Allan C. G. Mitchell, Phys. Rev., 40, 1932, p. 964, et 43, 1932, p. 887.

tion de P en fonction de la pression de vapeur du mercure. Ses mesures semblent correspondre à la température ordinaire.

D'autre part, les calculs de Mitchell semblent encore entachés de quelques erreurs. J'ai en effet calculé les valeurs suivantes, un peu différentes :

TABLEAU II.

	4046 Å.	4358 Å.	5461 Å.
P _π (°/₀)	+84.7	73,5	+11, 1
Ρ _σ »	+73,5	-26,9	+6,02(1)

L'addition d'azote à la vapeur de mercure a donc pour effet d'inverser le signe de tous les taux de polarisation, lorsque la lumière incidente est naturelle.

J'ai fait quelques mesures de P_{σ} (excitation en lumière naturelle) en fonction de la température de la goutte de mercure, en présence de 2^{mm} , $2N^2$. Le Tableau III contient les résultats des mesures.

TABLEAU III.

Température.	P = 4046.	P = 4358.	P = 5461.
70°	 / <u>-</u> -	$-40 \pm 5^{-0}/_{0}$	
00	 +79 ±5 %	33 ±5 °/ ₀	$+5 \pm 2 \frac{0}{0}$
+20°	 +76 ±5 %	$-33 \pm 5^{\circ}$	$+3 \pm 2^{\circ}/_{0}$

[Ces taux de polarisation sont remarquables par leurs valeurs très élevées (elles sont dans quelques cas supérieures aux valeurs théoriques, ce qui montre que l'excitation favorise les isotopes pairs et que l'hypothèse de « broad line excitation » n'est pas justifiée) et par leur faible dépendance de la température. L'influence de la température est bien plus marquée sur la polarisation de la raie de résonance et de la fluorescence de la vapeur Hg pure. Ce fait confirme que la durée de vie du niveau 2 3S1 est plus courte que celle du niveau 2 3P1.]

Inversion circulaire des raies de fluorescence. — L'étude de l'inversion circulaire des raies de fluorescence commencée par W. Hanle dans le cas de la vapeur de thallium (³) présenterait également un grand intérêt pour les raies du mercure, excitées à partir du niveau 2 ³P₀, par la radiation 4046

^(†) Entre P_{π} et P_{σ} on a la relation $P_{\sigma} = P_{\pi}/2 - P_{\pi}$, qui permet de contrôler les calculs (Solbiller, Comptes rendus, 197, 1933, p. 316).

^(*) Zts. f. Phys., 85, 1933, p. 300.

polarisée circulairement (¹). On fait dans ce cas l'analyse circulaire de la lumière réémise parallèlement au faisceau incident et l'on mesure un degré d'inversion $r = I_o/I_r$.

J'ai calculé les valeurs suivantes de r en tenant compte des isotopes impairs :

TABLEAU JV.

	4046 Ā. ·	. \	4358 Å.	5461 Å.
P	1/40;6		1/10,5	. 4,53/1

On voit que la polarisation circulaire des raies 4046 et 4358 est régulière alors que la raie 5461 doit être fortement inversée [conformément au saut quantique $\Delta J = 2$ qui l'apparente aux raies Raman de rotation. (Les isotopes pairs fourniraient la valeur r=6, comme pour ces raies Raman, mais cette valeur est affaiblie par la présence des isotopes impairs).

FLUORESCENCE. — Sur l'extinction magnétique de la fluorescence des molécules diatomiques de tellure. Note (2) de M. Jean Genard, présentée par M. Cotton.

Smoluchowski a signalé récemment (*) que la fluorescence de Te², excitée par les raies 4047 et 4358 du mercure, était affaiblie sous l'action d'un champ de 26000 gauss. En utilisant un dispositif déjà décrit (*), et les champs produits par le grand électro-aimant de Bellevue, nous avons pu faire des mesures sur ce phénomène avec une dispersion plus grande et étudier sa variation avec le champ.

La raie + 2 de la série excitée par λ 4047 Hg la été photométrée dans de bonnes conditions; l'intensité de cette raie en fonction du champ est donnée par la courbe de la figure 1.

Cette courbe fournit un affaiblissement de 12,3 pour 100 pour un champ de 26000 gauss; Smoluchowski avait obtenu 15 pour 100 pour le même champ; la différence est inférieure à la précision donnée actuellement par les mesures photométriques.

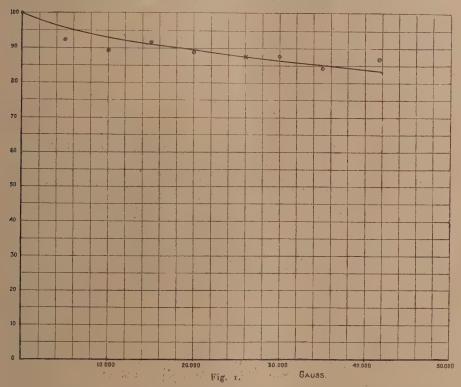
⁽¹⁾ Pour réaliser l'état métastable 2³ P₀ on peut éclairer 2537 Å en présence d'azote ou bien utiliser le procédé d'excitation électrique (Римкомsки, Comptes rendus, 186, 1928, р. 1530; R. Frisch et P. Pringsheim, Zts. f. Phys., 67, 1930, р. 169).

^(*) Séance du 12 février 1934.

⁽³⁾ Smoluchowski, Z. für Physik, 85, 1933, p. 191.

⁽⁴⁾ Genard, Comptes rendus, 197, 1933, p. 1104 et p. 1402.

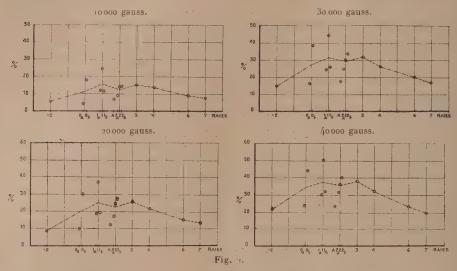
En ce qui concerne la série excitée par λ 4358, nous avons pu photométrer les termes de -2 à +7; toutefois, les marques d'intensité correspondant au terme -1 étant trop faibles, nous avons dû renoncer à photométrer cette raie; le terme +5 a dû également être abandonné parce qu'il est notablement perturbé par une raie parasite voisine (¹).



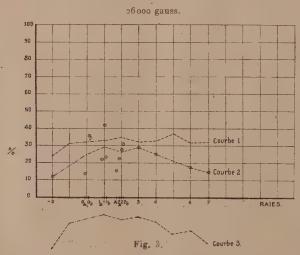
Les quatre courbes de la figure 2 donnent les valeurs de l'affaiblissement de tous les termes de la série pour les champs de 10000, 20000, 30000 et 40000 gauss. Les points O_a et O_b représentent deux composantes de fluorescence observées à gauche et à droite de la raie excitatrice. De même, I_a , I_b et I sont respectivement les composantes gauche et droite et la composante centrale intense du terme +1. Le terme A est une raie étrangère probablement à la série $\lambda 4358$ mais influencée par le champ; c'est peut-être un terme de la série excitée par $\lambda 4348$.

⁽¹⁾ Cet effet, que Smoluchowski ne pouvait observer avec sa dispersion, est probablement l'origine de l'affaiblissement anormal correspondant à ce terme.

Il y a lieu de remarquer les différences importantes d'affaiblissement des diverses composantes d'un même multiplet; l'effet est surtout marqué pour les termes o et + 1.



Dans la figure 3, nous avons d'abord reproduit, pour un champ de 26000 gauss, la courbe 1, qui est la courbe d'affaiblissement donnée par



Smoluchowski pour la série λ 4358. La courbe 2 est la courbe analogue tracée d'après nos mesures. La courbe 3 représente qualitativement les intensités des différents termes de la série sans champ magnétique.

On y voit que nos évaluations de l'affaiblissement paraissent quelque peu inférieures à celles de Smoluchowski, bien que de telles mesures photométriques ne permettent pas encore actuellement une précision supérieure à 5 ou 6 pour 100.

Une autre remarque semble se dégager de l'aspect de la figure 3 : les deux courbes 2 et 3 paraissent qualitativement analogues; ce qui semblerait indiquer que l'affaiblissement des termes varierait dans le même sens que leur intensité relative.

RADIOACTIVITÉ. — Sur la distribution du radium dans les cristaux de bromure de baryum radifère. Note de M^{me} Branca-Edmés Marques, présentée par M. G. Urbain.

La cristallisation fractionnée du bromure de baryum radifère, faite par évaporation lente de l'eau des solutions saturées neutres, a été réalisée d'abord par M. Z. Walter et H. Schlundt (') et ensuite par Riehl et Käding (2) On pouvait prévoir a priori que la distribution du radium ne serait pas uniforme dans les cristaux mixtes formés par ce procédé.

J'ai étudié cette distribution d'une manière directe sur de grands cristaux préparés à température constante et avec une vitesse d'évaporation de l'eau également constante. Pour réaliser cette étude, j'ai employé deux méthodes:

Première méthode. — La première méthode consiste à dissoudre petit à petit les couches successives d'un cristal, et à doser le baryum et le radium de chaque fraction enlevée.

On sait que la décroissance d'un cristal par sa dissolution progressive ne se fait pas de la même manière que sa croissance, en ce qui concerne la forme géométrique (³) du cristal. Mais l'étude de sa dissolution fractionnée peut fournir cependant des indications utiles sur la répartition du radium dans les couches diverses, depuis la périphérie jusqu'au centre du cristal. Il faut remarquer que la précision de ces expériences n'est pas très élevée, parce qu'en dissolvant progressivement le cristal on ne peut lui enlever couche par couche parallèles aux faces cristallines, mais on attaque un

⁽¹⁾ Z. T. WALTER et H. SCHLUNDT, Journ. Am. Chem. Soc., 50, 1928, p. 3266.

⁽²⁾ RIEUL et KÄDING, Zeit. f. physik. Chem., 149, 1930, p. 180.

⁽³⁾ VALETON, Zeit. f. Kr., 59, 1924, p. 135; 60, 1924, p. 1; Friedel. Comptes rendus, 190, 1930, p. 1230.

peu les couches adjacentes. Le Tableau I donne les nombres obtenus pour les expériences faites dans ces conditions:

TABLEAU I.

Radium en pour 100 du radium total contenu dans le cristal.

Essais.		Gouches intérieures	Couches moyennes.	Couches extérieures
1	 	 -53,32	-,33,59	13,09
2		 ₹ 55,50 ·	33,43_	11,07
3	 - , :	 48,50	38,41	13,09

Deuxième méthode. — l'our préciser les résultats on aurait pu enlever les couches qui entourent un cristal par des coupes faites parallèlement aux faces. Mais cette opération étant très difficile, j'ai eu recours à une autre méthode qui consiste à séparer les cristaux de la solution mère en différentes phases de leur croissance.

Une solution de concentration connue a été soigneusement agitée, et elle a été partagée entre trois récipients cylindriques ayant le même diamètre interne. Les trois solutions ont été soumises simultanément aux mêmes conditions d'évaporation lente de l'eau à température constante. Les cristaux formés ont été recueillis au bout d'environ 24 heures après le début de la cristallisation dans le premier récipient; au bout d'environ 48 heures dans le deuxième; et au bout d'environ 62 heures dans le troisième récipient.

Dans un des essais (n° 1) j'ai réussi à obtenir un seul cristal dans chacune des trois solutions. Dans les autres cas j'ai choisi, parmi les cristaux, ceux qui avaient des facies identiques, lesquels dépendent des courants de convexion. Ces courants sont dus aux différences de concentration qui s'établissent dans les solutions non agitées pendant la formation des cristaux, et ils ont pour effet d'amener la substance cristallisable en plus ou moins grande quantité sur certaines directions du cristal (¹).

Cette méthode permet donc de recueillir des cristaux formés dans les mêmes conditions dans des solutions identiques, et les résultats doivent être très approximativement les mêmes que si l'on avait fait des coupes parallèlement aux faces de chaque cristal. Les résultats numériques sont inscrits dans le Tableau II.

⁽¹⁾ P. GAUBERT, Comptes rendus, 190, 1930, p. 1230.

TABLEAU II.

	Après 24 heures de cristallisation.		Après 48 heures de cristallisation.			Après 62 heures de cristallisation.	
			-			_	
Essais.	Ba 0/0.	Ra 0/0.	Ba 0/0.	Ra º/0.		Ba 0/0.	Ra 0/0.
1		32,11	15,65	. 64,or		62,49	99,80
2	4,63	27,68	8,87	39,82		22,21	76,01
3	6,47	34,32	10,12	47,89		40,08	93,36

Conclusions. — Les résultats des expériences faites par les deux méthodes montrent, par une voie directe, que le pourcentage de radium décroît des couches centrales vers celles de la périphérie des cristaux.

En outre, les nombres du Tableau II mettent en évidence, par une méthode nouvelle, le mécanisme suivant lequel le sel de radium se sépare de la solution pour la construction des cristaux mixtes avec le sel de baryum, dans le cas de la cristallisation lente dans des solutions saturées et non agitées.

CHIMIE PHYSIQUE. — Sur la formation d'anneaux de Liesegang par ëlectrolyse. Note de M. Edmond Banderet.

Dans une Note précédente (1), nous avons indique une méthode pour obtenir des anneaux particulièrement sins (fig. 1). La loi de Mac Veil





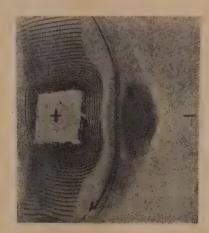


Fig. 1. - Fension appliquée, 4 volts. Fig. 2. - Fig. 2. - Fension appliquée, 4 volts.

 $\sqrt{c} = an + b$ (n numéros d'ordre et è écarts entre les anneaux) se trouve bien vérifiée. a est dans notre méthode fonction de la tension &, de sorte

⁽¹⁾ Comptes réndus, 196, 1933, p. 1785.

que nous trouvons approximativement.

 $a\mathcal{E} = \text{const.}$

Cette constante dépend peu de la température, mais très fortement de la gélatine utilisée, ainsi que de la concentration en bichromate de potassium

Les anneaux sont parfaitement symétriques. Il n'y a pas, contrairement à l'effet observé par M^{ne} Veil dans le cas de la diffusion des carbonates alcalins ('), d'effet direct sur la formation des anneaux. Mais si nous laissons la tension appliquée pendant un temps suffisant, l'effet de la cathode devient prépondérant. La zone cathodique s'étend et détruit les anneaux. L'image obtenue n'est pas toujours la même. Le cas représenté par la figure 2 est assez fréquent. Le bichromate d'argent est soit amassé sur un anneau de nouvelle orientation et très opaque, soit étalé d'une manière irrégulière au delà de cet anneau. Nous en avons conclu que la dissymétrie obtenue ici était un effet secondaire du champ, une dissolution ou une destruction du bichromate d'argent par des produits formés à la cathode et diffusant dans la gélatine. Il est difficile de préciser la nature de ces produits vu la constitution problématique de la gélatine.

CHIMIE PHYSIQUE. — Sur l'adsorption des électrolytes par les surfaces cristallines. Influence du signe de la charge électrique de l'adsorbant. Note (2) de M^{III} LUCIA DE BROUCKERE, présentée-par M. G. Urbain.

Nous avons étudié précédemment l'adsorption de l'acide chlorhydrique et d'une série d'halogénures métalliques par du sulfate de baryum dont la surface était électrisée positivement par rapport à l'eau (3). Nous communiquens, à présent, les résultats de quelques expériences effectuées avec un nouvel échantillon de sulfate barytique constitué par des cristaux de même forme que les anciens, mais portant, cette fois, une charge négative.

Les adsorbants ont tous été préparés en mélangeant, à l'ébullition, des volumes égaux de deux solutions contenant, l'une des ions Ba++, l'autre des ions SO- à la concentration de 0,1 équivalent-gramme par litre (*). Le précipité formé était toujours positif

⁽¹⁾ Comptes rendus, 198, 1934, p. 258.

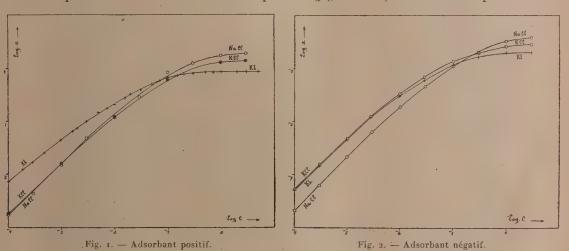
⁽²⁾ Séance du 19 février 1934.

⁽³⁾ Ann. Chim., 10e série, 19, 1933, p. 85.

⁽⁴⁾ On trouvera dans le Mémoire cité des indications détaillées concernant la préparation des échantillons positifs, le lavage et la conservation du sulfate de baryum.

lorsqu'on versait rapidement de l'acide sulfurique dans du chlorure de baryum, négatif quand on ajoutait le chlorure de baryum par petite portions à une solution de sulfate de potassium (1). Le signe de la charge superficielle des cristaux a été déterminé dans chaque cas par des expériences d'électrosmose.

Nos nouvelles mesures sont relatives à l'adsorption des chlorures de sodium et de potassium et de l'iodure de potassium (2). Elles ont montré qu'à 25° les courbes $\log x = f(\log C)(x)$, quantité d'électrolyte adsorbé, C, concentration de la solution à l'équilibre), ont la même allure générale que dans le cas des adsorbants positifs (fig. 1 et 2). Ces courbes pré-



sentent notamment toutes une asymptote horizontale dont l'existence indique, qu'en solutions suffisamment concentrées, la quantité x d'électrolyte fixé tend vers une valeur limite x_s , correspondant à la saturation de la surface. On voit que les asymptotes des isothermes relatives aux trois halogénures étudiés se placent dans le même ordre pour nos deux échantillons de sulfate de baryum $[(x_s)_{LK} < (x_s)_{CLK} < (x_s)_{CLNa}]$.

L'examen du tableau ci-après montre de plus que, si $C \ge 1$ mol-g de substance dissoute par litre, les valeurs des rapports x_{cik}/x_{cik} , x_{cik}/x_{ik} sont à peu près indépendantes du signe de l'adsorbant.

⁽¹⁾ Nous n'àvons encore trouvé aucune interprétation satisfaisante de ce fait expérimental.

⁽²⁾ Nous avons utilisé la méthode décrite dans notre Mémoire aux Annales de Chimie sous le nom de méthode directe par digestion.

	$x_{\rm CLK}/x_{\rm CLNa}$				
C	Surface Surface positive.		Surface positive.	Surface négative.	
3,000	0,722 (0,741		1,50	1,41	
1;000	0,745 (0,771)		1,34	· ˈtː; 28	
1,000.10-1	0,822 1,22		0,945	1,13	
1,000.10-2	-0,955 a,83 h	200	0,596	.1,09	
1,000.10-3.,	1,01 2,22		0,362	1,05	
1,000.1075	1,04 2,52		0,256	1,05	

Ces résultats sont, comme ceux de nos recherches antérieures, d'accord avec l'hypothèse d'une pellicule monomoléculaire. En effet, si cette hypothèse est exacte, les valeurs de x, doivent, pour chacun des adsorbants, dépendre surtout des dimensions des particules retenues et être d'autant plus grandes que ces dernières sont plus petites.

En ce qui concerne les équilibres d'absorption qui s'établissent en solutions diluées (C\(\leq 0\), or mol-g par litre), rappelons que dans le cas d'un adsorbant positif la quantité d'électrolyte fixé dépend beaucoup plus, toutes choses égales d'ailleurs, de la nature de l'anion que de celle du cation (fig. 1) (1). Cela s'explique si l'on admet que l'adsorption des halogénures métalliques à la surface d'un cristal positif se fait principalement par fixation directe d'ions négatifs des cations en nombre équivalent étant retenus secondairement par attraction électrostatique. En remplacant le sulfate de baryum positif par du sulfate de baryum négatif on constate, au contraire, que les isothermes relatives aux deux chlorures divergent nettement dès leur origine (le rapport $x_{\text{CIN}}/x_{\text{CIN}}$ est très différent de l'unité) tandis que les courbes relatives aux deux sels de potassium sont presque confondues tant que la surface est loin d'être saturée par rapport à l'électrolyte $(x_{\text{UK}}/x_{\text{UK}})$ est voisin de 1). Cette influence prépondérante de la nature de l'ion positif semble indiquer que ce sont, cette fois, les cations qui sont en contact direct avec le solide négatif, et qu'ils maintiennent dans leur voisinage un nombre équivalent d'anions.

Tout se passe donc comme si l'adsorption des électrolytes par nos échantillons de sulfate de baryum résultait, en tout ou en partie, d'actions électrostatiques et portait principalement sur des particules portant une charge opposée à celle de la surfacé adsorbante.

⁽¹⁾ Mémoire cité.

CHIMIE PHYSIQUE. — Sur la possibilité d'utiliser le microscope dans l'étude des phénomènes de détonation. Note (1) de MM. A. MICHEL-LEVY et H. MURAOUR, présentée par M. G. Urbain.

L'étude des phénomènes qui accompagnent la détonation n'a pu, jusqu'ici, être effectuée qu'en opérant sur des masses relativement grandes d'explosifs. Nous nous proposons de montrer dans cette Note que certains de ces phénomènes peuvent être étudiés en opérant avec un poids d'explosif inférieur au milligramme.

Pour effectuer une étude de ce genre, il est naturellement nécessaire d'utiliser des explosifs susceptibles de prendre immédiatement, par surchauffe brusque, le régime détonant. Il faut de plus que la décomposition de l'explosif s'accompagne de la mise en liberté d'un métal : plomb ou argent.

C'est en effet l'examen, au microscope, des dépôts formés sur la plaque de verre porte-objet qui nous permettra de tirer des conclusions relatives aux phénomènes qui accompagnent la détonation.

L'azoture de plomb remplit remarquablement bien ces conditions.

Le dessin laissé sur le porte-objet par la détonation d'un granule d'azoture de omm, 5 de diamètre, observé à un grossissement de 370 diamètres, montre une zone centrale à peu près circulaire, dans laquelle s'est déposée une multitude de gouttelettes de plomb parfaitement rondes. Cette zone est assez brusquement délimitée par une ligne enrichie en plomb, surtout à l'opposé du point de contact du fil rougi, et tout l'espace circulaire qui l'entoure est recouvert par un dépôt de plomb très pulvérisé, déposé en flèches très fines suivant des directions rayonnantes.

Ce dessin exprime que les pressions au moment de la détonation ont été en équilibre au centre. Puis brisant la résistance de l'air, les gaz, en se détendant, ont pris une vitesse progressive, déposant du plomb sous forme de flèches de plus en plus longues.

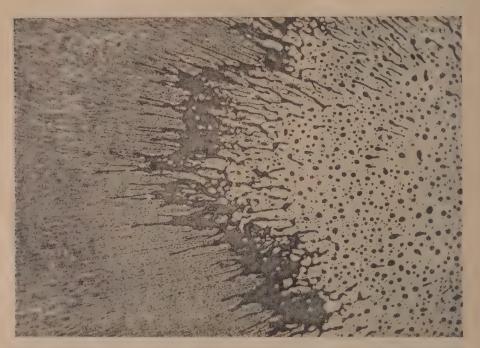
Dans un autre essai, nous avons placé sur le porte-objet à côté du granule à faire détoner par le fil rougi un deuxième granule placé à plus ou moins grande distance. Deux cas sont à envisager:

1° A distance faible (3 à 4^{mm}). Le deuxième granule a détoné par l'onde

⁽¹⁾ Séance du 19 février 1934.

de choc, avec très peu de retard sur le premier granule; les gaz en provenance de cette deuxième détonation ont rencontré ceux venant de la première, déterminant un dépôt de plomb suivant une ligne d'interférence perpendiculaire à la ligne des centres des deux granules.

2º Le deuxième granule est à plus grande distance (environ 15mm);



Dépôt de plomb sur une plaque de verre, après détonation d'un granule d'azoture de plomb de omm,5 de diamètre; à droite, centre de la détonation; grossissement à 370 diam. d'un secteur de la tache.

l'onde de choc n'est plus assez puissante pour le faire détoner. Il est décomposé par l'arrivée des gaz chauds. Il n'y a pas interférence.

On retrouve dans ces expériences les deux phénomènes photographiés par Laffite et Patry.

L'onde de choc se transmet par l'air; si donc nous opérons dans le vide, nous ne devons plus observer que le second mode de transmission; les interférences ne doivent pas apparaître, même si les grains sont placés à faible distance. C'est, en effet, ce que nous avons observé.

CHIMIE PHYSIQUE. — Sur la constitution des solutions bromhydriques de sels de cobalt et de cuivre. Note de M. P. Job, présentée par M. G. Urbain.

J'ai étudié (¹) l'absorption lumineuse des solutions chlorhydriques de sulfate de cobalt. Les résultats s'interprètent quantitativement en admettant la formation de deux complexes chlorés. Les réactions d'équilibre correspondantes obéissent à la loi d'action de masse, lorsqu'on prend, comme masse active des ions chlore, une quantité proportionnelle à l'activité moyenne de l'acide chlorhydrique; les deux ions complexes ont respectivement pour formule (CoCl)⁺ et (CoCl³)⁻ (²), les constantes d'équilibre correspondantes ayant pour valeur, à 18°,

$$K_1 = \frac{[\text{Co Cl}^+]^{1}}{[\text{Co}^+](\gamma m)} = 4,5.10^{-3}$$
, et $K_2 = \frac{[\text{Co Cl}^{3+}]}{[\text{Co Cl}^+](\gamma m)^2} = 2,9.10^{-4}$. (3).

Howell et Jackson (*) ont basé sur des résultats expérimentaux très voisins une théorie un peu différente. Il est intéressant de rechercher si l'interprétation qui précède peut s'appliquer à d'autres exemples.

1° La couleur des solutions bromhydriques de sels de cobalt est tout à fait analogue à celle de leurs solutions chlorhydriques; l'étude quantitative du phénomène peut se poursuivre par la même méthode et dans les mêmes conditions : elle conduit aux mêmes résultats. Tout se passe comme si ces solutions contenaient, en équilibre, les trois ions : Co^{++} , $(CoBr)^{+}$ et $(CoBr^{3})^{-}$ (2), dans les proportions suivantes :

les constantes d'équilibre ayant pour valeurs à 180:

$$K_1 = \frac{[\text{CoBr}^+]}{[\text{Co}^{++}](\gamma m)} = 5.10^{-3}$$
 et $K_2 = \frac{[\text{CoBr}^3 -]}{[\text{CoBr}^+](\gamma m)^2} = 1.1.10^{-5}$ (*).

(2) Indépendamment des molécules d'eau qu'ils peuvent contenir.

(*) Proc. Royal Soc., 142, 1933, p. 587.

⁽¹⁾ Comptes rendus, 196, 1933, p. 181.

⁽³⁾ Les expressions entre crochets représentent les concentrations moléculaires des ions considérés, γ est le coefficient d'activité de l'acide chlorhydrique, m sa molarité.

⁽⁵⁾ Les différents termes ont la même signification que précédemment. J'ai admis qu'à 18° les coefficients d'activité de l'acide bromhydrique différent peu des valeurs déterminées à 25° (Lewis et Randall, *Thermodynamics*, p. 519).

2° Les solutions bromhydriques de sels de cuivre prennent une teinte rouge foncé lorsque leur teneur en acide est assez forte.

J'ai mesuré, pour différentes longueurs d'onde, les coefficients d'absorption de solutions aqueuses étendues de sulfate de cuivre, contenant des quantités variables d'acide bromhydrique. Dans la plus grande partie du spectre visible, l'absorption est négligeable jusqu'à une concentration de 3^{mot} d'acidé par litre, elle augmente ensuite rapidement et paraît tendre vers une limité, atteinte aux environs de 10 N. Si l'on pose cette limite égale à 100, les courbes relatives aux diverses longueurs d'onde se superposent exactement, elles permettent de calculer la teneur en composé final des différentes solutions. Les courbes ne se déforment sensiblement que pour les petites fréquences et à partir de 7000 Å environ. Ce fait rend les mesures plus délicates et les calculs moins précis que dans les deux exemples précédents. On peut néanmoins montrer que, si de l'absorption mesurée on retranche la partie due au composé final, les solutions se comportent comme des mélanges de deux constituants (¹) (l'ion cobalt primitif et un complexe intermédiaire), dont on peut calculer les proportions. La loi d'action de masse, appliquée dans les mêmes conditions que précédemment conduit encore à admettre pour les deux ions complexes les formules (CuBr)+ et (CuBr³)-(²).

Le tableau suivant indique les proportions des trois constituants pour différentes teneur en acide et la valeur des constantes d'équilibre à 18°:

CHIMIE GÉNÉRALE. — Réaction différenciant divers aluminates de calcium hydratés. Note (4) de MM. A. Travers et Pierre Leduc, présentée par M. C. Matignon.

Au cours des études que nous poursuivons sur les aluminates de calcium hydratés, nous avons été amenés à faire une observation qui paraît présenter quelque intérêt.

Si l'on traite l'hexahydrate cubique de Thorvaldson (5) par une solution

⁽¹⁾ Tout au moins jusqu'à une concentration de 10mol d'acide par litre, a la concentration de 10mol d'acide par litre,

⁽²⁾ Loc. cit. [note (2) de la page 827], which with the contraction of the contraction of

⁽³⁾ Loc. cit. [note (5) de la page 827].

⁽⁴⁾ Séance du 12 février 1934.

⁽⁵⁾ THORVALDSON et GRACE, Canad. J. Research, 1, 1929, p. 36-47.

de ClNH^{*} dans l'alcool absolu, à l'ébullition, on ne déplace que des traces de NH³, malgré une ébullition de une heure et demie.

Prise d'essai.	Durée d'ébullition.	Pour 100 Poids de CaO d'hydroaluminate ayant réagi. attaqué.
0,502	30 minutes	o,0028
»	5 heures	0,0037 0,0037 0,0059 1,17

Au contraire, quand on part d'autres aluminates hydratés, comme ceux que nous avons décrits (¹): aluminates en aiguilles, aluminates en sphérolithes, aluminates en écailles hexagonales, ainsi que de l'aluminate «soyeux» de H. Le Chatelier, on observe dans le même temps, et toutes conditions égales d'ailleurs, un déplacement très important de NH³, qui peut correspondre à la presque totalité de la chaux renfermée dans l'aluminate, si l'opération dure un temps suffisant.

En particulier, il est remarquable que l'aluminate tricalcique en aiguilles Al²O³.3CaO.21H²O, que nous avons décrit antérieurement, se comporte tout différemment de l'aluminate cubique de Thorvaldson et Grace, de même composition.

La vitesse de réaction des diverses formes sur le chlorhydrate d'ammoniaque en solution alcoolique, est très différente suivant l'espèce : c'est l'aluminate de Le Chatelier (plus connu sous le nom d'aluminate tétracalcique) qui libère sa chaux le plus rapidement. Après i heure et demie de chauffage à 78°, 85 pour 100 de la chaux totale ont réagi; avec les aluminates en aiguilles et en écailles hexagonales, 25 pour 100 seulement sont entrés en réaction; dans le cas de l'aluminate en sphérolithes, on obtient des nombres intermédiaires.

On pouvait supposer que l'attaque facile de ces dernières formes d'aluminates hydratés était une conséquence de la déshydratation, par l'alcool absolu, bouillant, de ces cristaux qui renferment de 9 à 21 H²O suivant le mode de dessiccation. Il n'en est rien. Nous avons mesuré en effet la déshydratation produite par traitement à l'alcool absolu, seul, à l'ébullition, pendant 1 heure et demie; elle est négligeable, inférieure à 2 pour 100.

D'autre part, à titre de contre-épreuve, nous avons repris l'attaque de l'aluminate cubique, en ajoutant à l'alcool absolu (200 cm²), renfermant un excès de ClNH4 solide, une quantité d'eau correspondant à la totalité de l'eau d'hydratation des cristaux d'aluminates se présentant sous la forme

⁽¹⁾ A. TRAVERS et SEHNOUTKA, Ann. Chim., 10e série, 13, 1930, p. 260.

d'aiguilles, sphérolites, hexagones, ou de l'aluminate soyeux de Le Chatelier; on ne déplace dans ces conditions que des traces de NH³.

			Pour 100
Prise d'essai	Durée	Poids de Ca O	d'aluminate
(hexahydrate cubique).	d'ébullition.	ayant réagi.	hydrolysé.
og,500 (+og,250 d'eau) (1)	1 h. 30 m.	os,.0069	1,38
$0^{g}, 500 \ (+0^{g}, 500 \ d'eau)$	1 h. 30 m."	og, 0072 · · ·	1.44

La résistance de cet aluminate est donc spécifique.

Cette réaction très simple manifeste une différence nette de constitution entre l'aluminate cubique et les autres variétés : la chaux est fixée beaucoup plus solidement dans le premier que dans les autres.

Aux faits précédents, il convient d'ajouter les observations suivantes :

- a. Les solutions saturées à 21°C. de l'hexahydrate cubique ont un pH de 11 seulement (Thorvaldson et Grace), tandis que l'aluminate tricalcique à 21 H²O, que nous avons décrit, est stable en milieu de pH voisin de 11,6.
- b. La solution de l'hexahydrate cubique, d'après les auteurs canadiens, a également la composition du tricalcique; nous avons montré au contraire, que les autres aluminates hydratés donnaient une solution de composition assez voisine de celle de l'aluminate monocalcique. On est donc amené à penser que l'hexahydrate cubique, moins hydrolysé, ne dérive pas du même acide que les autres. Nous le rattachons à l'acide Al(OH)³, tandis que les autres espèces se comportent comme des sels basiques de l'acide AlO²H, moins fort que Al(OH)³. Ces divers aluminates, y compris l'aluminate tricalcique en aiguilles, auraient une formule du type:

$$Al^2O^3$$
. Ca O. n Ca O. Aq.

Par chauffage (par exemple à 100°) les sels de ce dernier type se transformeraient en sels de l'autre acide Al(OH)³, en donnant l'hexahydrate cubique, avec libération de chaux et accroissement corrélatif du pH.

La transformation:

aluminate monocalcique basique $\stackrel{1}{\underset{2}{\rightleftharpoons}}$ aluminate tricalcique cubique

serait possible dans les deux sens, mais beaucoup plus facile dans le

⁽¹⁾ Les cristaux d'hydroaluminates les plus riches en eau sont ceux de l'aluminate tricalcique en aiguilles, à 21 H²O (55,86 pour 100).

sens 1; en particulier, à température supérieure à 25°C., on aurait comme forme stable l'aluminate tricalcique cubique [Thorvaldson et Grace (1), Pukall (2)].

CHIMIE MINÉRALE. — Sur l'existence de trois variétés allotropiques du calcium. Note (3) de M. P. Bastien, présentée par M. H. Le Chatelier.

Opérant sur du calcium sublimé en petite quantité, Rinck (') a montré, au moyen de l'analyse thermique et de la variation de la conductibilité électrique en fonction de la température, l'existence d'une modification allotropique se produisant à 450°C.

Nous nous sommes proposé de préciser, à l'aide de plusieurs méthodes physiques, le nombre des variétés allotropiques de ce métal, en opérant sur du calcium sublimé en assez forte quantité (2^{ks}) dans le vide et refondu sous argon, suivant la technique et dans les appareils mis au point par Chaudron et Hérenguel (⁵).

Les expériences suivantes furent faites en atmosphère d'argon;

Analyse thermique différentielle. — Opérée en mesurant, en fonction du temps, la différence de température de deux cylindres de même volume en calcium et magnésium sublimés, refroidis lentement dans un milieu sensiblement isotherme : la courbe (I) met en évidence deux dégagements de chaleur se produisant respectivement à 435 et 270°, celui-ci étant environ trois fois plus faible que le premier.

Thermoélectricité différentielle. — L'étude du pouvoir thermoélectrique du calcium sur une éprouvette cylindrique, longue (13cm) ne nous a permis de déceler que l'anomalie se produisant à 435°. Nous avons alors déterminé, en fonction de la température, le pouvoir thermoélectrique d'une éprouvette de calcium courte (5cm) et conique, reliée à deux fils de platine. Cette méthode permit de mettre en évidence, à l'échaussement, deux anomalies, respectivement à 240 et 430° (cette dernière étant dédoublée ainsi que le montre la courbe (II).

Dilatation. - Les courbes de dilatation, tracées au dilatomètre Chève-

⁽¹⁾ THORVALDSON et GRACE, loc. cit. .

⁽²⁾ PURALL, Silikat Zeit., 4, 1914, p. 72; 2, 1914, p. 95.

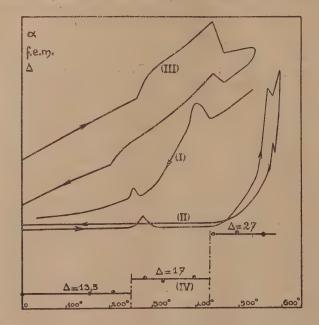
⁽³⁾ Séance du 19 février 1934.

^(*) Rinck, Comptes rendus, 192, 1931, p. 421.

⁽⁵⁾ Comptes rendus, 193, 1931, p. 771, et 195, 1932, p. 1272.

vard, montrent l'existence de deux transformations, se produisant à l'échauffement, l'une avec expansion à 265°, l'autre avec contraction à 440°. Au refroidissement, les transformations inverses se produisant à 440 et 205°, cette dernière avec une forte hystérésis [courbe (III)].

Nous avons, de plus, effectué des cycles successifs de dilatation à l'air



ainsi qu'en atmosphère d'oxygène et d'azote : les courbes révèlent en plus des deux transformations mentionnées ci-dessus des anomalies résultant de l'action de ces gaz (l'azote en particulier) sur le calcium.

Enfin, des mesures de dureté, faites sur des éprouvettes de calcium ayant subi des trempes à températures échelonnées, confirment l'existence de deux points de transformation [courbe (IV)].

En résumé, il se dégage des expériences faites l'existence de deux modifications allotropiques se produisant la première vers 260°, la seconde entre 430 et 440° et, par suite, l'existence de trois variétés allotropiques du calcium.

Il est à remarquer que Schulze et Schulte-Overberg (1), opérant sur du calcium commercial, viennent de signaler une brisure à 300° de la courbe

⁽¹⁾ Metallwirstchaft, 12, 1933, p. 633-635.

conductibilité électrique-température de ce métal et attribuent ce fait à une recristallisation: cette explication est erronée puisque nous avons trouvé cette anomalie, à l'aide de plusieurs méthodes, sur du métal brut de coulée et par suite non écroui.

CHIMIE ORGANIQUE. — Sur quelques réactions de l'acétate de chrome divalent.

Note de M. M. Châtelet et M^{me} P.-M. Châtelet, présentée par M. G.

Urbain.

L'acétate de chrome divalent $Cr(C^2H^3O^2)^2$ précipite à l'état anhydre par action de l'acétate de sodium sur les solutions de chlorure chromeux. Il se présente sous forme d'une poudre rouge qui, lorsqu'elle est abandonnée à l'air, s'oxyde rapidement. Nous avons reconnu que si on le débarrasse soigneusement de son humidité par lavages à l'alcool et à l'éther il devient possible de le manipuler à l'air libre sans qu'il présente de traces d'oxydations pendant une vingtaine de minutes. Ce composé est l'un des rares composés anhydres non complexes du chrome divalent qui ne soit point blanc.

a. Action de HCl gazeux sur l'acétate chromeux humide. — De l'acétate chromeux lavé à l'eau puis grossièrement essoré dans une cage remplie d'azote est mis en suspension dans du benzène dans un vase clos parcouru par un courant d'azote. On fait alors barboter dans la suspension un courant de gaz HCl sec exempt d'oxygène. En quelques minutes le précipité perd sa couleur rouge, devient grisâtre et s'échauffe en subissant une oxydation partielle.

Le produit obtenu filtré dans un courant d'air sec puis séché sous vide dans un dessiccateur à anhydride phosphorique se présente sous forme d'une poudre vert clair dont la composition correspond toujours à la formule Cr²OCl⁴5H²O, pourvu que la quantité d'eau subsistant dans l'acétate employé ne soit pas trop petite. Si l'on pousse la dessiccation de celui-ci trop loin on obtient des produits dans lesquels le rapport du chrome au chlore reste le même, mais où la proportion d'eau est variable. Le corps obtenu présente une affinité considérable pour la vapeur d'eau, et de plus il est remarquable de constater que si l'on attaque l'acétate chromeux en suspension dans le benzène par un courant d'acéte HCl mélangé à de l'oxygène on obtient non pas l'oxychlorure décrit mais des mélanges dans lesquels le rapport du chrome au chlore est intermédiaire entre ceux que donnent les formules Cr²OCl⁴ et CrCl³..

- b. Action de la pyridine. Si l'on traite de l'acétate chromeux sec par de la pyridine pure et si l'on précipite la liqueur obtenue par l'éther on obtient une poudre rose dont la composition devient constante au bout de 48 heures de contact avec le mélange à volumes égaux de pyridine et d'éther. Sa composition correspond à la formule $[Cr(C^2H^3O^2)^2]^2$ Py. Le corps rose pâle est rapidement oxydé à l'eau en donnant une poudre brun clair.
- c. Action du gaz ammoniac. L'acétate chromeux sec mis en suspension dans le benzène anhydre et traité par un courant de gaz NH³ exempt d'oxygène devient rapidement violacé. Après une quinzaine de minutes d'action la composition des corps formés reste constante et correspond à la formule [Cr(C²H³O²)²]²NH³. Le corps obtenu est rouge violacé oxydable à l'air mais pas très rapidement.

Le fait qu'aussi bien pour l'ammoniacate que pour le pyridinate la réaction mette en jeu 2^{mol} d'acétate chromeux nous semble à rapprocher du fait que ce corps présente une couleur anormale pour un sel chromeux anhydre et donne à penser que l'acétate chromeux doit être polymérisé.

CHIMIE ORGANIQUE. — Sur un acide alcool à fonction acétylénique : l'acide phényl-phényl-éthinyl-glycolique : C¹⁶ H¹²O³. Note de M. MAURICE LOURY, présentée par M. Delépine.

Nous avons constaté qu'en remplaçant l'un des phényles par le groupement carbéthoxyle CO²C²H⁵ dans la molécule

$$C_{\theta} H_{2} \downarrow C - C \equiv C - C_{\theta} H_{2}$$
OH

les propriétés essentielles de la série des aryl-aryléthinyl-carbinols n'étaient pas sensiblement modifiées (1).

Il nous a semblé de quelque intérêt d'étudier ce que provoquerait la présence d'un carboxyle libre et non plus estérifié et d'essayer, dans ce but, d'obtenir l'acide phényl-phényl-éthinyl-glycolique

$$\begin{array}{c|c} C^6 \, H^5 \\ CO^2 \, H \\ \end{array} \begin{array}{c} C - C \equiv C - C^6 \, H^5. \\ O H \end{array}$$

⁽¹⁾ M. Loury, Comptes rendus, 196, 1933, p. 1329.

Les diverses méthodes employées jusqu'ici pour la préparation des carbinols acétyléniques ne sont pas applicables dans ce cas ('). Nous avons préparé l'acide par saponification de son ester : le phényl-carbéthoxy-phényléthinyl-carbinol, en ayant soin d'éviter la scission de la molécule par les alcalis alcooliques. On émulsionne, à froid, une lessive alcaline dans une solution benzénique du carbinol. Après le traitement habituel, on recueille des aiguilles incolores qui, purifiées par cristallisations dans le même solvant, présentent un point de fusion instantanée de 129-130° avec décomposition.

Le rendement est à peu près intégral.

Ce corps est très soluble dans l'éther, l'acétone, le méthylal, le chloroforme, les alcools, les alcalis dilués; soluble dans le benzène et l'eau; peu soluble dans le sulfure de carbone et les ligroïnes. Ses solutions aqueuses précipitent par les sels d'argent, de plomb, de mercure.

L'alcalimétrie montre qu'il existe une fonction acide; le dosage des H mobiles par la méthode de Zerewitinoff (²) accuse deux atomes H par molécule. Le retour à l'ester initial, l'analyse élémentaire confirment la formule proposée.

Cet acide subit par les alcalis une scission qui montre qu'il possède bien la structure acétylénique. Ses sels alcalins sont relativement stables, mais chauffés avec la potasse alcoolique ou la chaux sodée, ils libèrent du phényl-acétylène qui a été caractérisé par sa combinaison mercurielle : $(C^6H^3-C\equiv C)^2Hg$. $(P. F. 124.125^\circ)(^3)$.

Par contre, l'acide libre est très peu stable à chaud. Après fusion, la masse résineuse n'est pas amorçable par les cristaux du corps primitif. Chauffée avec la chaux sodée elle ne donne pas de phényl-acétylène mais de l'acétophénone qui a été caractérisée par sa semi-carbazone (P. F. 200-201°). Ces expériences de scission effectuées comparativement avec le diphényl-phényl-éthinyl-carbinol : $(C^6H^5)^2 = C(OH) - C \equiv C - C^6H^5$ et avec la cétone isomérique : $(C^6H^5)^2C = CH - CO - C^6H^5$ ont donné du phénylacétylène dans le premier cas, de l'acétophénone dans le second.

Dès lors, il faut admettre, par analogie, que la simple fusion de l'acide a fait disparaître la triple liaison et l'a transformée en un groupement générateur d'acétophénone.

⁽¹⁾ Loc. cit.

⁽²⁾ Technique de Ch. Dufraisse et H. Moureu, Bull. Soc. chim., 4º série, 41, 1927, p. 1614.

⁽³⁾ J. R. Johnson et Mc. Cowen, Ann. Chem. Soc., 48, 1926, p. 469.

La première hypothèse qui vient à l'esprit est de supposer la migration de l'oxhydryle de 1 en 3, donnant la forme énolique d'une cétone. Cette migration est classique dans cette série des carbinols acétyléniques, comme l'ont montrée principalement les travaux de Ch. Dufraisse et ses collaborateurs, mais elle serait favorisée, ici, à un degré extrême par le voisinage du carboxyle

Toutefois, nous l'avons vu, la molécule ne subit pas cette transformation quand la fonction acide est estérifiée ou salifiée. Cette remarque appelle l'attention sur l'hydrogène du carboxyle qui semble jouer un rôle essentiel dans la façon inaccoutumée avec laquelle disparaît la triple liaison. Une seconde hypothèse, suggérée par là, serait de supposer une addition de la fonction acide sur la liaison acétylénique, avec formation d'une lactone à cycle pentagonal (I). L'action des alcalis s'expliquerait aussi bien que dans la première hypothèse : il y aurait d'abord ouverture du cycle avec libération d'une forme énolique de cétone, puis passage à la structure du phénacyle (II), susceptible d'être scindé avec production d'acétophénone

$$\begin{array}{c} C_0 H_2 & OH \\ C & C_0 H_2 \end{array} \rightarrow \begin{array}{c} C_0 H_2 & OH \\ C & C_0 H_2 \end{array} \rightarrow \begin{array}{c} C_0 H_2 & OH \\ C & C_0 H_2 \end{array} \rightarrow \begin{array}{c} C_0 H_2 & OH \\ C & C_0 H_2 \end{array} \rightarrow \begin{array}{c} C_0 H_2 & OH \\ C & C_0 H_2 \end{array} \rightarrow \begin{array}{c} C_0 H_2 & OH \\ C & C_0 H_2 \end{array} \rightarrow \begin{array}{c} C_0 H_2 & OH \\ C & C_0 H_2 \end{array} \rightarrow \begin{array}{c} C_0 H_2 & OH \\ C & C_0 H_2 \end{array} \rightarrow \begin{array}{c} C_0 H_2 & OH \\ C & C_0 H_2 \end{array} \rightarrow \begin{array}{c} C_0 H_2 & OH \\ C & C_0 H_2 \end{array} \rightarrow \begin{array}{c} C_0 H_2 & OH \\ C & C_0 H_2 \end{array} \rightarrow \begin{array}{c} C_0 H_2 & OH \\ C & C_0 H_2 \end{array} \rightarrow \begin{array}{c} C_0 H_2 & OH \\ C & C_0 H_2 \end{array} \rightarrow \begin{array}{c} C_0 H_2 & OH \\ C & C_0 H_2 \end{array} \rightarrow \begin{array}{c} C_0 H_2 & OH \\ C & C_0 H_2 \end{array} \rightarrow \begin{array}{c} C_0 H_2 & OH \\ C & C_0 H_2 & OH \end{array} \rightarrow \begin{array}{c} C_0 H_2 & OH \\ C & C_0 H_2 & OH \end{array} \rightarrow \begin{array}{c} C_0 H_2 & OH \\ C & C_0 H_2 & OH \end{array} \rightarrow \begin{array}{c} C_0 H_2 & OH \\ C & C_0 H_2 & OH \end{array} \rightarrow \begin{array}{c} C_0 H_2 & OH \\ C & C_0 H_2 & OH \end{array} \rightarrow \begin{array}{c} C_0 H_2 & OH \\ C & C_0 H_2 & OH \\ C & C_0 H_2 & OH \end{array} \rightarrow \begin{array}{c} C_0 H_2 & OH \\ C & C_0 H_2 & OH \\ C &$$

Le corps lactonique supposé n'a pas été isolé. En reprenant la résine de fusion par un solvant, on obtient, en petites quantités, un corps blanc, cristallisé, extrêmement peu soluble, mais il n'a pas les caractères attendus de la lactone hypothétique. Purifié par cristallisations dans le nitrobenzène, il a un point de fusion instantanée de 385°. Sa constitution est à l'étude. Quant au corps lactonique, il pourrait se trouver dans les résines incristallisables.

En résumé, un carboxyle placé en α dans la molécule des aryl-aryléthinylcarbinols diminue considérablement leur stabilité, effet qui semble avoir pour cause directe la présence de l'atome d'hydrogène acide. CHIMIE ORGANIQUE. — Sur le dédoublement du trans-cycloheptanediol-1.2 en ses antipodes optiques. Note de MM. MARCEL GODCHOT et MAX MOUSSERON, présentée par M. Delépine.

On sait depuis les travaux de Derx que le cyclohexanediol-1.2 obtenu par action de l'eau sur l'époxycyclohexane possède la configuration trans; ce corps, en effet, ne fournit pas de composé acétonique et peut se dédoubler en ses antipodes optiques, alors que le cis-cyclohexanediol-1.2 est indédoublable et ne se combine pas avec l'acétone (!).

Il nous a paru intéressant de rechercher si le cycloheptanediol-1.2, obtenu pour la première fois par Böeseken et Derx (2) par action de l'acide chlor-hydrique N/10 à l'ébullition sur l'époxycycloheptane, possédait également la structure trans, d'autant plus que les deux diols connus et prévus par la théorie fournissent tous deux une combinaison acétonique; son dédoublement permettrait d'affirmer nettement sa constitution spatiale.

Le cycloheptanediol-1.2 que nous avons utilisé est nettement fusible à 63° et distille à 133-134° sous 12^{mm} . Le dédoublement de ce glycol a été réalisé selon une méthode rappelant celle utilisée avec succès par Derx dans la séparation du trans-cyclohexanediol. Cette technique comprend les opérations suivantes : 1° estérification du glycol (d+l) par l'acide sulfurique concentré à -5° ; 2° obtention du sel de baryum du diester sulfurique acide; 3° passage de ce dernier au sel de strychnine correspondant par action du sulfate de strychnine sur le composé barytique; 4° fractionnement du sel (d+l) de strychnine par cristallisations répétées dans l'alcool éthylique à 90°; 5° obtention à nouveau des sels de baryum actifs et élimination du baryum; 6° hydrolyse des esters sulfuriques actifs à l'aide d'une solution de carbonate de potassium à l'ébullition.

Le fractionnement du sel de strychnine, par cristallisations successives dans l'alcool à 90°, conduit aux deux diastéréoisomères; l'un, constitué par de longues aiguilles prismatiques, peu solubles dans l'alcool, solubles dans l'eau, possède un pouvoir rotatoire $[\alpha]_{316} = -33^{\circ}$, 40; l'autre, formé par de fines aiguilles bien moins solubles dans l'alcool et assez peu solubles dans l'eau, a un pouvoir rotatoire $[\alpha]_{346} = -23^{\circ}$, 50. Ces deux sels de

⁽⁴⁾ Rec. Trav. chim. Pays-Bas, 41, 1922, p. 318.

⁽²⁾ Rec. Trav. chim. Pays-Bas, 40, 1921, p. 529.

strychnine répondent à la formule :

$$\begin{array}{c} CH^2-CH^2-CH+O+SO^3\Pi(C^{21}H^{22}N^2O^2)\\ +2,5OH^2\\ -CH^2-CH+O+SO^3\Pi(C^{21}H^{22}N^2O^2) \end{array}$$
 (Strychnine dosée sur le sel anhydre : $^0/_0$ 77, 25; calculée : $^0/_0$ 77, 85).

Le cycloheptanediol, obtenu à partir du sel de strychnine le moins soluble dans l'alcool, se présente sous la forme d'un liquide visqueux (Eb₁₅=138-139°) nettement actif vis-à-vis de la lumière polarisée:

[
$$\alpha$$
]₅₈₉= -37° ,50; [α]₅₄₆= -44° ,25;
[α]₅₃₆= -75° ,05 (e =8,92 pour 100, t =15°);

son diphényluréthane est fusible à 275° (N pour 100 trouvé, 7,20; calculé, 7,60).

Ces faits prouvent d'une manière indiscutable que le cycloheptanediol, obtenu par action de l'acide chlorhydrique dilué sur l'époxycycloheptane, est un dérivé trans possédant la structure suivante :

$$\begin{array}{c} HO - CH - CH^2 - CH^2 \\ HC - OH \\ CH^2 - CH^2 - CH^2 \end{array}$$

Remarquons en outre que le pouvoir rotatoire de ce diol se rapproche de celui du trans-cyclohexanediol actif ($\alpha_p = 41^{\circ},26$); par contre, nous avons trouvé (') que le 2-amino-cyclohexanol actif possédait un pouvoir rotatoire ($\alpha_p = 40^{\circ},10$) nettement plus élevé que celui du 2-amino-cycloheptanol ($\alpha_p = 14^{\circ},45$).

LITHOLOGIE. — Note sur quelques roches de la Colonie de Kénya.

Note de M^{me} E. Jérémine.

En traversant la Colonie de Kénya, de Nairobi à Kitale, M. Arambourg a recueilli des roches volcaniques dans la région comprise entre Timboroa et Eldoret, ainsi qu'aux lacs Naivasha, Nukuru et Narasha.

Les laves du lac Naivasha (aux gorges de Njarowa) sont celles déjà décrites par Prior, Gregory, Miss Neilson et Campbell Smith: des comendites, contenant de l'ægyrine et de la riebeckite, et des paisanites renfermant de la barkévicite, de l'arfvedsonite et parfois de l'ænygmatite.

⁽¹⁾ Comptes rendus, 196, 1933, p. 1680.

Mais, en outre dans une petite île volcanique du même lac M. Arambourg a trouvé, dans des tufs, des blocs d'une lave remarquable par sa fraicheur. Elle est extrèmement riche en grands cristaux d'olivine, entourés d'un mince liséré de verre, qui englobe de très longs microlites de plagioclase, associés ophitiquement avec l'augite. Cette roche est à rapporter au type fréquent dans les îles Océaniques, auquel M. A. Lacroix a donné le nom d'océanite (analyse 1).

Du lac Narasha, près de Timboroa, provient une phonolite sphérolitique, exactement semblable à celle décrite par Miss Neilson de Kijabe (ces deux localités sont distantes l'une de l'autre de 160km). Elle est rubanée; les bandes plus foncées renferment des sphérolites feldspathiques avec un groupement au centre d'ægyrine et d'ænygmatique, en association pœcilitique. Les extrêmités libres des sphérolites sont enveloppées dans du verre incolore et de l'analcime englobant des cristaux nets de néphéline (analyse 2).

Enfin, entre Timboroa et Eldoret se rencontrent des phonolites d'un type particulier, caractérisé par la présence de très grands (jusqu'à 1^{cm}) cristaux de népoéline et de sphène. Elles sont comparables à celles signalées par Prior à Seget River et aux Segowet Hills (région de Kivorando) et par Miss Neilson dans le district d'Olgasalik (entre Magadi et Longonot). D'après ces auteurs leur minéral coloré est l'augite ægyrinique bordée d'ægyrine. dans les échantillons très frais, les microlites d'henbergite ægyrinique sont toujours associés à de petites plages pœcilitiques d'ænygmatite; la néphéline, en petits cristaux réguliers, se rencontre aussi dans la pâte (analyse 3).

Une autre phonolite (18 milles sud d'Eldoret), également à grands cristaux de néphéline, est dépourvue d'hedenbergite ægyrinique, sa pâte renferme l'ægyrine, la kataforite, l'ænygmatite et une amphibole sodique vert clair. Ce type est celui distingué par Prior comme Losuguta type dans la région de Kénya (analyse 4).

Voici les analyses (faites par Raoult), avec les paramètres magmatiques que l'on peut en déduire :

4.	Océanite (Lac Naivasha).	 ******	IV(V).1(2).4.1.2(5.4.3)
	Phonolite sphérolitique (

3. Phonolite porphyrique (28 milles sud d'Eldoret)...: II.6.1.4

4, Phonolite	porphyrique	(18 milles sud d'Eldoret), $I(H)$, $(5)6$, $r(2)$. 4

	1657),	. 2,5	3, 1 3, 1	. 4.
Si O2	:40,70	53,44	53,48	54,28
Al ² O ³	3,90	17,20	17,15	18,65
Fe ² O ³	4,97	2,71	3,39	1594
FeO,,,,	14,63	4,41	3,80	3,75
Mn O	0,17	0,23	0,16	0,19
MgO	30,78	0,97	0,94	0,51
Ca O	3,14	2,68	4,68	2,36
Na ² O	0,36	6,66	8,26	7,04
K2O.,,	0,51	4,97	4,19	4,86
Ti O ²	1,14	0,68	1,40	1,34
P2 O5 , ,	$-\mathbf{tr}_{\star,\mathcal{O}}$.	tr.	0,32	[0,05]
H ² O ⁺	0,10	3,03	1,68	$_{-}$ 2,65
H2O	0,10	2,57	0.48	w 2,01
Cl	1 2 - 1	0,27	. , , , , , , , , , , , , , , , , , , , 	0,13
		0,10	· , ·	0,05
GO2phpetiene		0,13	and the second second	0,22
	100,50	100,05	99,93	100,03

CYTOLOGIE VÉGÉTALE. — Sur le mode de formation des grains d'aleurone dans les Graminées et sur la production dans ceux-ci de composés oxyflavoniques et anthocyaniques. Note de M. J. Chaze, présentée par M. Molliard.

Nous avons démontré (¹) la présence déjà entrevue par Spiess d'un pigment anthocyanique dans l'assise protéique des grains de certains Maïs et nous avons suivi les diverses phases de l'évolution de ces grains au cours de la germination; enfin nous avons fait connaître pour la première fois l'existence de composés oxyslavoniques dans les grains d'aleurone de l'assise protéique de l'Orge, de l'Avoine, du Scigle, du Blé et des Maïs à grains jaunes. Nous nous proposons dans la présente Note de suivre le processus de la formation des grains d'aleurone dans la couche protéique et l'apparition dans ces grains de composés oxyslavoniques et des pigments anthocyaniques.

Dans les différentes espèces et variétés des genres Avena, Hordeum, Secale, Triticum, le processus de la formation des grains d'aleurone ne présente pas de différences marquées. La couche protéique semble ne se différencier qu'assez tardivement, alors que l'embryon est formé et que l'albumen est encore fluide et d'aspect laiteux, à un moment où le grain n'a encore atteint que la moitié environ de son volume définitif. Une coloration

⁽¹⁾ J. CHAZE, Comptes rendus, 196, 1933, p. 952.

vitale au rouge neutre permet de constater dans les cellules de l'assise protéique, l'existence de petites vacuoles ponctiformes entourant le noyau volumineux. Les vacuoles ne présentent aucune des réactions des composés oxyflavoniques alors que celles des cellules des enveloppes du péricarpe accusent des réactions nettement positives de ces composés; ces cellules meurent rapidement et les composés oxyflavoniques qu'elles renferment sont alors adsorbés par les parois cellulaires où ils persistent. A un stade ultérieur, le fruit présente plus de consistance, montre dans les cellules de l'assise protéique des vacuoles plus nombreuses et plus grandes qui malgré leur proximité ne fusionnent jamais. Les réactifs des composés oxyflavoniques donnent dans ces vacuoles des résultats incertains qui ne permettent pas d'affirmer la présence de ces composés, dont l'existence devient au contraire évidente lorsque le grain a atteint une consistance plus ferme. A ce moment le contenu des vacuoles de l'assise protéique commence à se concentrer et le rouge neutre provoque dans celles-ci la production de précipités volumineux; dans ces vacuoles, on distingue déjà un ou plusieurs globoïdes qui ne prennent pas le rouge neutre et qui augmentent rapidement de volume en se plaçant généralement sur un bord de la vacuole. La déshydratation se poursuit sans que les vacuoles prennent jamais de formes filamenteuses. A un stade plus avancé, les vacuoles apparaissent occupées par un énorme globoïde qu'entoure sur un côté ou de toute part une mince pellicule protéique seule colorée par le rouge neutre et qui présente ensuite l'aspect d'un pointillé; les réactions des composés oxyflavoniques sont très nettes tant que les vacuoles sont encore semi-fluides, mais cessent de se manifester après la solidification de la vacuole.

Dans les variétés de Zea mays à grains noirs, la formation des grains d'aleurone présente les mêmes phases: toutefois il semble que les composés oxyflavoniques précédant les pigments anthocyaniques apparaissent à un stade plus précoce de l'évolution des vacuoles. La présence des composés oxyflavoniques est très fugace et bientôt fait place à l'anthocyane qui donne aux vacuoles une teinte rouge. A ce stade, l'observation vitale permet de constater, parfois dans une même cellule, des vacuoles d'aspects variés, les unes uniformément teintées en rose, d'autres à pigment de couleur plus accentuée et qui renferment des précipités protéiques colorés en rouge, traduisant ainsi le début de l'adsorption du pigment par la protéine; d'autres enfin plus évoluées, contenant déjà le globoïde incolore dans le suc vacuolaire rouge où se trouvent souvent des précipités protéiques de couleur plus accentuée. A un stade ultérieur, la coloration

augmente au point que le globoïde devient invisible, puis le pigment vire au violet noirâtre (4).

Il y a lieu de noter que la formation des composés oxyflavoniques dans les cellules de l'embryon s'effectue beaucoup plus tardivement que dans l'assise protéique, et que les vacuoles qui les renferment se déshydratent et se transforment en grain d'aleurone sans qu'il y ait eu production d'anthocyane, sauf dans quelques rares cellules du scutellum; nos recherches antérieures ont montré que l'apparition de l'anthocyane dans ces cellules ne se fait qu'à la germination.

Nos recherches confirment les résultats obtenus en 1908 par Guilliermond (au moyen de la méthode des coupes fixées et colorées) sur la formation de l'aleurone dans les Graminées. Elles font connaître toutes les phases de l'évolution des vacuoles et de leur transformation en grain d'aleurone que cet auteur n'avait étudiées que très succinctement. Elles montrent enfin, et c'est le point essentiel, que ces vacuoles forment d'abord des composés oxyflavoniques qui sont susceptibles, dans certaines Graminées, de se transformer en pigments anthocyaniques au moment de la maturation de la graine.

MYCOLOGIE. — Le cycle conidien haploïde et diploïde chez les Basidiomycètes. Note de M. René Vandendries, présentée par M. P.-A. Dangeard.

L'existence d'un cycle haploïde et diploïde a été établi par nous chez *Pholiota aurivella* Batsch (²). En étendant nos recherches sur divers groupes de Basidiomycètes, nous avons découvert trois autres Champignons qui présentent, greffés respectivement sur la phase haploïde et la phase diploïde de leur cycle vital, des *formations conidiennes* comparables à celles décrites précédemment. Il s'agit des espèces suivantes:

Polyporus squamosus Huds., Trametes cinnabarina (Jacq.) Fr., Pleurotus pinsitus Fr. Les mycéliums haploïdes de ces trois espèces, obtenus en faisant germer les spores isolées, donn'ent des hyphes qui peuvent se

⁽¹⁾ Nous avons pu nous procurer récemment une variété de Seigle (Seigle Pecktus) dont certaines cellules de l'assise protéique renferment un pigment anthocyanique noirâtre localisé dans les grains d'aleurone et qui à la germination se comporte comme celui des variétés de Maïs à grain noir.

⁽³⁾ P. Martens et R. Vandendries, La Cellule, 41, 1933, p. 337.

segmenter en articles uninucléés cylindriques que nous désignons, comme il a été convenu à propos de Ph. aurivella, sous le nom d'oïdies. Que ces éléments proviennent d'une simple fragmentation de rameaux végétatifs ou qu'ils soient fournis par un appareil oïdiophore spécial, ils sont toujours destinés à germer et à produire un thalle haploïde à éléments cellulaires uninucléés de même nature que ceux issus de la spore.

Sur les hyphes à anses d'anastomose de nos végétations mycéliennes diploïdes, ont été libérés, par fragmentation des hyphes ou par l'intervention de conidiophores spéciaux, mais dans les deux cas, sous le régime des cinèses conjuguées avec anses d'anastomose, des éléments cellulaires binucléés que nous avons pu faire germer pour obtenir des thalles à boucles identiques à ceux qui proviennent de la conjugaison d'haplontes. Un retour à l'haploïdie par segmentation ultérieure des conidies binucléées, phénomène observé chez Pholiota aurivella ne s'est pas manifesté chez les trois nouvelles espèces.

Comment interpréter, au point de vue biologique, l'apparition de ces spores accessoires?

L'oïdie haploïde a la valeur d'une spore et le mycélium qu'elle produit peut se conjuguer avec un haplonte de sexe contraire pour donner une végétation diploïde fertile.

Ce même mycélium peut, d'autre part, donner à son tour, comme nous l'avons observé dans nos cultures, des multitudes d'oïdies aidant à la propagation de l'espèce. Il est certain que les végétations naturelles fournissent ce que nous obtenons dans nos récipients; par le moyen des oïdies la phase hoploïde voit son domaine s'étendre dans des proportions considérables.

D'autre part, chaque conidie, chaque oïdie diploïde, issues d'un thalle fertile, peut faire souche d'une végétation capable de produire des carpophores et de libérer aussi des conidies diploïdes de deuxième génération, autant de moyens dont dispose le Champignon pour assurer sa pérennité.

MYGOLOGIE. — Utilisation du bleu de crésyl en Mycologie systématique. Note (1) de M. R. Kühner, présentée par M. P.-A. Dangeard.

En étudiant le genre Marasmius (2), nous avons découvert que la solution aqueuse de bleu de crésyl constitue un réactif précieux pour le systéma-

⁽¹⁾ Séance du 12 février 1934...

⁽²⁾ Le Botaniste, 25, 1933, p. 74.

ticien; nous consignons ci-dessous les résultats essentiels de recherches étendues depuis à de très nombreuses Agaricales et Boletales de notre hérbier.

Des fragments de divers *Hygrocybe* (surtout d'espèces à stipe visqueux) montrent, après séjour dans le colorant, de très nombreux précipités d'un rouge vif, qu'on n'observe pas en général avec les autres champignons.

Certaines parois cellulaires, même épaisses (revêtement piléique de Schizophyllum, d'Inocybe petiginosa) ne se colorent pas sensiblement par le bleu de crésyl; chez certains Agrocybe, Conocybe, Inocybe où la paroi sporique ne se colore nettement (en bleu) que dans la jeunesse, la réaction négative permet de distinguer les spores mûres.

Ailleurs la membrane se colore, rarement en bleu (cystides des *Inocybe*; spores verruqueuses de nombreux *Ochrosporés*), mais en général métachromatiquement, notamment dans la plupart des cystides, soit en violacé (Chair des *Craterellus* et *Panus*) soit en rouge ± purpuracé (Chair des *Mycena*), la teinte prise pouvant être pâle (beaucoup de spores blanches) ou foncée et tranchant alors vivement sur les contenus cellulaires colorés en bleu.

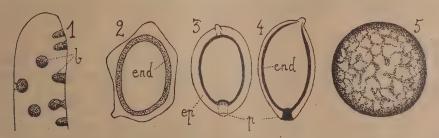
Cette métachromasie des parois semble indiquer dans certains cas la présence de composés pectiques, comme nous l'avons montré pour Mycena tenerrima (1), mais nous nous garderons bien de généraliser cette conclusion.

Certains éléments, notamment ceux des revêtements, se conduisent souvent de façon spéciale; en général les cloisons transversales des hyphes réagissent à peu près comme les parois longitudinales; pourtant chez Marasmius fuscopurpureus au sens de R. Maire, les premières sont plus fortement métachromatiques. La réaction peut varier d'un bout à l'autre d'un même article de l'hymenium: chez les Inocybe les cystides sont quelquefois métachromatiques au sommet et dans leurs basides, comme dans celles de plusieurs Nolanea, seuls les stérigmates se colorent en rouge vif.

La région interne de la paroi est souvent plus colorable; elle présente chez Entoloma sericeum (fig. 1) et divers Nolanea, des boutons (b) épaissis, très chromophiles et métachromatiques, saillants dans la cavité de l'article; chez Lepiota procera (fig. 3) et Brebissoni (fig. 4), l'épispore (ep.) reste incolore mais l'endospore (end.) se colore en rouge ou pourpre et pousse, dans la deuxième espèce, un prolongement qui obture la perforation épi-

⁽¹⁾ Bulletin de la Société mycologique de France, 43, 1927, p. 107.

sporique du pore (p.); une endospore métachromatique s'observe rarement chez les Goniosporés (fig. 2; end.); parfois très marquée, elle peut rester invisible dans d'autres récoltes de la même espèce (Leptonia serrulata); l'inconstance de la réaction colorée est à noter également pour certaines



Amanites (A. aspera, porphyria, vaginata) qui montrent à côté de spores faiblement colorées, lisses ou à peine grènelées, d'autres spores, et même de rares basides, présentant un réseau colorable en purpurin foncé (fig. 5).

Malgré ces variations qui peuvent être dues à des circonstances ayant troublé la maturation de certaines spores, nous pensons que la réaction des autres hyphes est beaucoup plus constante dans une même espèce; n'ayant pas eu l'occasion d'étudier de nombreuses récoltes de la même espèce nous basons l'opinion que nous venons d'émettre sur la constatation que toutes les espèces d'un même groupe naturel se comportent souvent de la même manière; c'est ainsi que la trame des lames, métachromatique chez la plupart des Agrocybe, Limacium et chez tous les Mycena, Lepiota, Hebeloma étudiés, ne se colore pas en rouge chez les Cortinarius, Inocybe, Nematoloma et chez de nombreux Crepidotus et Tricholoma: les basides, nettement métachromatiques chez beaucoup d'agarics (Tricholoma, Cortinarius, etc.) ne rougissent pas chez les Boletales où la trame des tubes ou des lames n'est d'ailleurs jamais métachromatique, bien que les cystides le soient parfois (B. viscidus).

Dans d'autres genres ± homogènes, la réaction permet encore de reconnaître les groupes d'espèces affines; la trame ne rougit fortement que chez les Amanites à spores amyloïdes (à l'exception des A. phalloïdes, porphyria et espèces voisines); seuls les Stropharia à stipe visqueux ont une chair piléique non métachromatique; quelquefois la réaction n'a guère qu'une valeur spécifique, ainsi le Russula emetica et sa var; fragilis se distinguent de toutes les Russules par leur chair et leur trame nettement rougissantes.

Nous ne nous étonnons pas de trouver côte à côte, dans des genres arti-

ficiels comme les Collybia ou les Flammula, des espèces à trame rougissante et d'autres non métachromatiques et nous pensons que c'est plus particulièrement dans l'étude de tels groupements hétérogènes que le bleu de crésyl est appelé à rendre d'importants services au mycologue qui cherche à débrouiller le lacis complexe des affinités spécifiques.

ZOOTECHNIE. — L'alimentation opothérapique chez les vaches laitières.

Note de MM. G. GUITTONNEAU et A. LEROY, présentée par M. Charles
Richet.

M. G. Monnot (†) a fait connaître que le lait de vache peut s'enrichir en matière grasse lorsqu'on soumet les animaux producteurs à un traitement séro-opothérapique approprié.

Le traitement en question, mis au point par M. G. Monnot, apparaît ainsi comme ayant la valeur d'une méthode zootechnique nouvelle, très séduisante dans son principe, et qu'il y avait évidemment intérêt à contrôler par l'expérience aussitôt qu'elle fut connue.

Dès 1932, nous l'avons étudié, en opérant sur un troupeau de 35 vaches hollandaises très bien nourries, et soumises depuis 1930 au double contrôle laitier-beurrier et de l'alimentation.

Dans ce troupeau, on rechercha des couples de vaches comparables l'une à l'autre par leur âge, leur poids et leur état de lactation. On put ainsi constituer deux lots semblables (A et B) de huit animaux chacun. Les deux lots furent soumis au même régime alimentaire et aux mêmes contrôles du 25 octobre au 30 décembre 1932. Le lot A fut gardé comme témoin. Conformément aux instructions de M. G. Monnot, les vaches du lot B reçurent quotidiennement une dose du produit « bovidex » durant deux périodes : a. du 28 octobre au 5 novembre; b. du 28 novembre au 4 décembre.

Entre les taux butyreux individuels ou moyens, enregistrés quotidiennement pour les laits des animaux du lot B et les taux butyreux correspondants relevés sur les laits des témoins du lot A, nous n'avons jamais vu apparaître de différence nettement supérieure à celle qu'on observe couramment avec des animaux non traités et convenablement alimentés.

Dans les conditions de nos essais, l'application du traitement séro-opo-

⁽¹⁾ Comptes rendus, 198, 1934, p. 119.

thérapique de M. G. Monnot est donc resté sans efficacité sur la production butyreuse des vaches laitières.

Pour expliquer le désaccord ainsi apparu entre nos observations et celles de M. G. Monnot, une expérimentation nouvelle s'impose. Elle devrait viser, notamment, croyons-nous, à préciser les facteurs qui peuvent conditionner l'efficacité de la méthode mise en cause.

GÉNÉTIQUE. — Sur une nouvelle lignée hybride durelloïde issue du croisement de deux Triticum vulgare. Note de M^{III} A. DUSSEAU, présentée par M. Blaringhem.

Du croisement de deux Triticum vulgare: Blé de Padoue (Tr. vulgare erythrospermum K.) \times Inalettabile 38 (Tr. vulgare lutescens K.) réalisé en 1926, dont est issu Tr. haplodurum qui a fait l'objet de deux Notes antérieures ('), dérive également une autre souche durelloïde nommée, dès la (F_2) , $V^{26}-I-2$ qui depuis a fourni parmi ses nombreuses disjonctions une forme stable dont nous venons de terminer l'étude.

Cette nouvelle lignée, que seule nous conservons sous la dénomination V²⁶ — 1 — 2, montre un épi à aspect général de durum, aplati, dense, barbu, blanc, à peine pruineux au sommet des glumes qui sont seulement à peine carénées,

Le grain est petit, roux, glacé, pas très allongé, de longueur moyenne inférieure à 7^{mm} alors que chez les durum typiques elle est supérieure à ce chiffre; de même le rapport l/e de la largeur à l'épaisseur du grain, inférieur à 1 chez les Blés durs lui est ici un peu supérieur; le grain, malgré sa texture vitrée, est donc, du point de vue biométrique, un grain de Blé tendre.

La paille est très rigide mais seulement demi-pleine; les plantes ont un port érigé caractéristique et voisin de celui de T. haplodurum.

Ce blé est totalement résistant à la rouille jaune (Puccinia glumarum), un peu sensible à la rouille noire (P. graminis), à la carie (Tilletia sp.) et au charbon (Ustilago tritici). Régulièrement attaqué par diverses formes de Pleospora, il a montré en outre en 1932 des Ergots de Claviceps purpurea et en 1933 du Black-chaff.

L'étude caryologique a montré que cette forme durelloïde, tout comme

⁽¹⁾ Comptes rendus, 194, 1932, p. 1380, et 197, 1933, p. 346.

les formes durelloïdes de E. Miége, issues également du croisement de deux $Triticum\ vulgare\ (')$ répond à la formule 2n=28 chromosomes du groupe durum dont elle s'éloigne ainsi beaucoup moins que notre T. haplodurum à phénotype durum et à génotype monococcum de formule caryologique 2n=14.

PHYSIOLOGIE CELLULAIRE. — Sur les colorations vitales diffuses de quelques flagellés et les affinités chimiques du cytoplasme et de ses divers constituants. Note de M. Pierre Gavaudan, transmise par M. P.-A. Dangeard.

On sait, depuis les recherches de P.-A. Dangeard, que l'accumulation des colorants vitaux basiques dans la cellule vivante correspond principalement à l'existence d'un vacuome de nature colloïdale. A. Lumière (2) s'appuyant sur le fait que le protoplasme vivant ne se colore pas a émis une hypothèse d'après laquelle la micelle protéique serait douée d'immunité. H. Devaux (3) a repris une théorie analogue : ce savant admet l'absence réelle de toute affinité libre dans le cytoplasme, les matières colorantes le traversent sans s'y fixer; l'affinité du cytoplasme pour ces substances serait nulle, celle du vacuome puissante. Cette théorie générale doit être confrontée avec certains faits contradictoires. On passe en général sous silence les colorations diffuses cytoplasmiques beaucoup plus fréquentes et intenses qu'on ne croit. Il est en effet avéré, comme le prouvent de nombreux travaux dont la théorie n'a pas tenu compte, que le cytoplasme luimême peut être coloré vitalement par les divers colorants basiques du vacuome; nous en apporterons dans cette Note quelques preuves nouvelles tirées d'observations personnelles. L'absence de coloration, c'est-à-dire le manque apparent d'affinité de certains éléments cellulaires pour les matières colorantes dépend essentiellement de leur pouvoir réducteur et du jeu de multiples équilibres d'oxydation réduction qui déterminent les concentrations en colorant. On en trouvera un exemple dans les travaux récents de Roskin et Semenoff (4) qui ont obtenu et étudié systématiquement

and the second of the second

a to be ignormal poles as about ablents visual at un ab second

⁽¹⁾ E. Miege et M. Simonet, Comptes rendus, 197, 1933, p. 1751.

⁽²⁾ A. Lumière, Bull. d'Hist. appl. à la Physiol., 11, 1925, p. 69.

^{(&}quot;) H. DEVAUX, Bull. Soc. Bot. de Fr., 77, 1930, p. 144-159.

⁽⁴⁾ G. Roskin et W. Semenoff, Zeitschr. für Zeltf. u. Mikrosk., etc., 19, m, 1933, p. 150-190.

la coloration vitale de tous les éléments cellulaires chez les infusoires par les colorants vitaux basiques et leurs leuco-dérivés.

Nos observations (¹) sur les fréquentes colorations diffuses du cytoplasme et des noyaux survenant chez l'Ascoïdea rubescens après les décolorations répétées du vacuome par réduction spontanée, nous ont incité à étudier divers flagellés à ce point de vue. Chez Polytoma uvella, Chilomonas paramaecium, Euglena quartana, dans divers Monas et Ochromonas, chez Bodo caudatus, Bodo edax, Bodo saltans, la plupart des éléments du cytoplasme y compris la masse de ce dernier sont susceptibles de se colorer vitalement avec intensité, et sans préjudice pour la cellule si le milieu est suffisamment réducteur.

Les Polytoma provenaient de plusieurs cultures impures, ils présentaient un leucoplaste bien développé, visible sur le vivant, l'amidon et le vacuome étaient réunis à la partie postérieure du corps. La localisation de la coloration vitale variait avec la densité de la culture et la flore microbienne modifiant la composition du milieu. De façon générale, au voisinage des bulles d'air, dans les préparations entre lame et lamelle, ou partout dans les préparations en chambre humide, nous avons rencontré de nombreux individus très mobiles dont le nucléole et le cytoplasme étaient colorés en bleu très foncé par le bleu de crésyl. Lorsque le vacuome était coloré sa couleur était d'un rose violacé mais il y avait très souvent antagonisme avec la teinture du cytoplasme et du noyau seuls colorés dans certains cas. La décoloration survenait rapidement en quelques minutes entre lame et lamelle, au bout d'une à plusieurs heures en goutte pendante. Le leucoplaste ne se colorait jamais vitalement par le bleu de crésyl, contrairement à la vacuole contractile qui s'arrêtait en diastole comme chez Monas et Bodo et prenait une coloration rouge vineux.

Il s'agit bien d'une coloration vitale, les vacuoles colorées en diastole se décolorent spontanément par réduction et non par vidage de leur contenu. Après la décoloration, qui survient en quelques minutes, les vacuoles contractiles demeurent en arrêt un certain temps avant de reprendre leur rythme normal de contraction. La coloration vitale des vacuoles contractiles des Euglènes est également métachromatique.

Le caryosome de tous les flagellés cités se colore intensément par le bleu de crésyl ainsi que le parabasal des *Bodo*. Ce colorant provoque chez *Bodo caudatus* l'apparition de granules intraflagellaires d'un bleu foncé

⁽¹⁾ P. GAVAUDAN, Comptes rendus, 196, 1933, p. 563.

analogues à ceux que Volkonsky (¹) a décrit sous le nom de boules sarcodiques et assimilés aux perles des infusoires. Ces formations colorées peuvent disparaître par réduction, aussi il serait intéressant de savoir s'il s'agit vraiment d'une précipitation partielle réversible de la substance des flagellés.

Il résulte de tous ces faits que le cytoplasme peut se colorer vitalement. Aussi peut-on se demander si la coloration est synonyme d'une modification du degré de dispersion du système colloïdal comme le voudrait la théorie de A. Lumière et H. Devaux, ou si le cytoplasme possède vraiment des affinités chimiques libres.

HISTOLOGIE. — La vitamine C dans l'ovaire et le corps jaune. Note de MM. A. GIROUD, C.-P. LEBLOND et M. GIROUX, présentée par M. Achard.

On sait que les recherches de Szent-Györgyi ont amené la découverte de la nature chimique de la vitamine C. Il s'agit d'un corps de la famille des sucres (nommé acide ascorbique) qui se caractérise surtout par un très grand pouvoir réducteur.

Deux d'entre nous (²) ont utilisé ses propriétés réductrices sur le nitrate d'argent pour étudier sa répartition dans l'organisme. La méthode qu'ils ont mise au point leur a permis de constater, à l'échelle histologique et même cytologique, la présence de l'acide ascorbique.

Ils ont ainsi étudié sa localisation principale dans le cortex surrénal. Les cellules cortico-surrénaliennes contiennent de l'acide ascorbique en grande quantité au niveau du protoplasme; le noyau en est dépourvu. Toutes les parties de la cortico-surrénale ne se comportent pas de la même façon. La glomérulée dont l'inactivité en général semble un fait presque acquis par les recherches des histologistes et des histopathologistes n'en fixe pas avec électivité. La fasciculée et la réticulée en fixent au contraire avec abondance.

Les glandes génitales se placent de ce point de vue, au voisinage de la cortico-surrénale. Les glandes génitales mâles fixent intensément la vitamine C d'abord au niveau, semble-t-il, du syncytium sertolien, mais

⁽¹⁾ M. Volkonsky, Thèse, Paris, 1933, p. 255.

⁽²⁾ A. GIROUD et C.-P. LEBLOND, C. R. Soc. Biol., 17 et 24 février 1934.

surtout au niveau du tissu interstitiel. Les cellules de Leydig que tant de faits rapprochent des cellules cortico-surrénaliennes se comportent de nouveau comme elles.

Nous avons étudié l'ovaire d'un certain nombre d'animaux normaux et en avitaminose. En avitaminose complète il n'y a plus de vitamine et par suite de réduction argentique en aucun point de l'ovaire.

A l'état normal, par contre, on constate les faits suivants: Les follicules jeunes, les ovocytes, et les cellules folliculeuses ne paraissent pas contenir particulièrement de vitamine C. Les follicules développés se comportent de la même façon. Les cellules de la granulosa, le liquide folliculaire ne réduisent, pour ainsi dire, pas le nitrate d'argent.

Il n'en est plus de même pour le tissu interstitiel chez les Rongeurs qui en possèdent. Les éléments interstitiels réduisent le nitrate d'argent avec assez d'énergie et leur protoplasma peut être rempli de granulations noires d'argent métallique.

Le corps jaune fixe aussi en assez grande abondance la vitamine C(corps jaune périodique et corps jaune de grossesse).

Les cellules lutéiniques peuvent être remplies de granulations argentiques et rappeler ainsi les cellules cortico-surrénaliennes et les cellules interstitielles du testicule. Cependant elles peuvent donner des réactions plus légères. Il semble que la fixation de la vitamine subisse un cycle comme la cellule lutéinique elle-même.

Les glandes génitales et spécialement certains de leurs éléments constituent donc d'importants centres d'accumulations de la vitamine C. Elles se comportent ainsi comme la cortico-surrénale avec laquelle elles semblent, d'ailleurs, avoir plus d'un point de contact.

ZOOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — Mécanisme de la mort des oiseaux dont le plumage est imprégné de carbures d'hydrogène. Note de M. P. Portier et Mile A. Raffy, présentée par M. Charles Richet.

On sait que, depuis une quinzaine d'années, les huiles lourdes ont été substituées au charbon sur un grand nombre de bateaux à moteur.

Par suite des pertes inévitables de carburant, et surtout du nettoyage des réservoirs, il se produit une pollution de la surface de la mer dans les parages où la navigation atteint une grande intensité.

Or cette pellicule d'hydrocarbure étendue sur la surface a une influence néfaste sur beaucoup d'êtres marins.

Les oiseaux de mer, et surtout les oiseaux plongeurs, souffrent beaucoup de cette présence d'hydrocarbures qui imprègnent leur plumage; et c'est par milliers que les cadavres de ces oiseaux sont rejetés chaque année sur les rivages de l'Angleterre, de la Belgique et de la France.

Il ne semble pas qu'on ait déterminé le mécanisme de la mort de ces oiseaux; c'est le problème que nous avons tenté de résoudre.

Nos expériences ont porté sur les pigeons et les canards

Nous enduisons le plumage des oiseaux, soit avec de l'huile d'olive, soit avec de la vaseline, soit avec du mazout; les résultats obtenus ne semblent pas différer; ce qui confirme l'absence de toxicité généralement admise des hydrocarbures.

Expériences sur le pigeon. — Le pigeon ainsi modifié résiste parfaitement et se conserve en bon état s'il est placé à une température suffisamment élevée. G'est ainsi qu'un pigeon conservé pendant 58 jours à une température de 20 à 25° a gardé son poids, sa température normale et son appétit; il présentait seulement une hyperémie assez marquée de la peau.

Un autre pigeon est placé dans une pièce où la température varie de $+15^{\circ}$ à $+5^{\circ}$. A supporte assez bien cette température pendant quelques jours. Mais à partir du 1^{cr} février, on le soumet en plein air à un froid qui varie de $+3^{\circ}$ à -2° ; il meurt le 3 février; il avait perdu du poids, et sa température était tombée au-dessous de la normale.

Un pigeon au plumage enduit d'hydrocarbure succombe même à la longue à une température de + 15°.

Expériences sur le canard. — Un canard dont le plumage a été imprégné d'hydrocarbure est gardé en bonne santé pendant 14 jours dans une pièce, dont la température oscille aux environs de 13°. Mais on remarque que ce palmipède évite de se baigner dans l'eau qui est laissée à sa disposition.

On l'immerge dans un bassin qui contient de l'eau à +10°. On le retire au bout d'une demi-heure. Il semble très malade, presque mourant et sa température s'est abaissée de 42°, 1° à 20°; (1) de de l'entre de l

Quelques jours après, on le plonge de nouveau dans l'eau à + 10°. Il ne reste que 5 minutes et cependant sa température s'est abaissée à 38°.

Enfin, quelques jours après, nous avons constaté qu'un séjour de 10 minutes dans une eau à +30° provoque encore une chute de température de 42° à 38°,6.

Un autre canard dont le plumage est resté normal est placé dans l'eau à 5°. Il nage,

plonge et l'on-constate qu'au bout d'une demi-heure, il a conservé-sa-température normale.

Une autre expérience montre que ce canard normal résiste parfaitement à une immersion dans l'eau à $\pm 1^{\circ}$.

Conclusion. — A l'état normal, le plumage des oiseaux constitue un écran très efficace contre les pertes de chaleur; il leur permet de résister à un froid rigoureux dans l'air ou, pour les palmipèdes, à une immersion prolongée dans une eau à une température voisine de oo.

Mais, lorsque le plumage est enduit de corps gras ou d'hydrocarbure, ses qualités protectrices se trouvent gravement altérées et l'oiseau, qui a perdu sa couverture isolante, baisse de température et succombe.

Le phénomène se produit d'une manière particulièrement rapide lorsque l'oiseau est en contact avec l'eau, qui possède une capacité calorifique élevée.

Ainsi s'explique la mort des oiseaux marins sur les mers où le mazout pollue la surface de l'eau.

GÉNÉTIQUE. — Sur la fécondité normale et les caractères des hybrides issus du croisement de deux espèces de Gryllides (Achæta campestris L. et A. bimaculata de Geer). Note de M¹¹⁰ G. Cousin, présentée par M. M. Caullery.

Au cours de l'année dernière ('), j'ai pu obtenir l'hybridation de deux espèces de Gryllides: Achæta campestris L. et A. bimaculata De Geer. La discrimination des deux espèces est basée sur des différences morphologiques fort apparentes.

Les téguments d'A. campestris sont très sombres. Tout le corps de l'Insecte est noir à l'exception des élytres. Ceux-ci, chez le mâle, sont noirs ou brûn foncé; maculés d'une tache jaune ou orange à leur base. Chez la femelle, ils sont noirs on gris fumée, à nervation noire et également marqués d'une tache roussatre à leur base. Les individus des deux sexes, mais particulièrement les mâles, ont une grosse tête globuleuse, plus large que le pronotum; un pronotum massif plus large en avant qu'en arrière. Cette première, espèce a des ailes courtes qui ne dépassent pas la pointe des élytres. Larves et adultes ont le corps recouvert d'une pubescence dorée, fine et serrée par la company de la compan

Les téguments d'A. bimaculata présentent une pigmentation variable. Seuls, l'abdomen et la tête restent noirs. Certains individus ont des élytres d'un noir intense

^(*) G. Cousin, Bull. Soc. entom. Fr., 12, 1933, 189-192, 1 pl.

tachés de jaune à leur base. D'autres ont des élytres extrêmement clair, d'un jaune roux ou beige. Cette dépigmentation est toujours plus intense chez les mâles que chez les femelles. Pour ces dernières, les élytres ont une teinte de fond très claire, mais des nervures plus ou moins sombres. Certains individus mâles, particulièrement clairs, ont le pronotum et la partie postérieure de la tête d'un brun roux ou même rouge et les pattes entièrement jaunes. Chez la femelle, le pronotum et la tête s'éclaircissent rarement. Seules les pattes sont souvent rousses. Chez les individus des deux sexes, la tête est relativement petite, elle n'est pas plus large que le pronotum. Celui-ci, contrairement à ce qui existe chez A. campestris, est généralement plus étroit à sa partie antérieure qu'à sa partie postérieure. A. bimaculata a des ailes longues, caudées, qui se rejoignent sur la ligne médiane du corps et dépassent de 12 à 15^{mm} la pointe apicale des élytres. Larves et adultes sont peu pubescents.

Dans l'ensemble, A. campestris est un Grillon massif par rapport à A. bimaculata, qui a une silhouette élancée, amincie à l'avant et à l'arrière du corps. Dans la nature, les deux espèces cohabitent seulement en certains points nord du bassin méditerranéen. La première est paléarctique, l'autre est une espèce tropicale qui ne dépasse pas, en France, la zone de l'olivier.

Il y a naturellement deux possibilités d'hybridation. Celle qui a été obtenue en premier lieu partait de la femelle de campestris croisée avec le mâle de bimaculata (C > B). Dans ce cas, les hybrides F₁ ont les caractères suivants : les mâles, souvent de très grande taille, sont de type nettement campestris. Les femelles, au contraire, de taille moyenne, se rapprochent du type bimaculata. Les individus des deux sexes ont des ailes longues et caudées et sont pubescents. Ces caractères ont été notés sur environ 500 exemplaires provenant de la ponte de deux couples. De plus, ces hybrides ont entre eux une fécondité normale.

Récemment, j'ai obtenu l'hybridation inverse : femelle de bimaculata, croisée avec mâle de campestris (B × C.). Les premiers essais ont été faits sur deux lots, comprenant chacun 4 femelles et 5 mâles. Ces lots ont été constitués avec des individus qui venaient d'effectuer leur mue imaginale. Mis à 30°C., ces Grillons se sont accouplés. Après 48 heures de séjour à l'étuve, chaque femelle portait un spermatophore. A la suite de ce premier résultat et pour apporter plus de précision dans l'étude des caractères de la descendance, j'ai isolé deux couples dans les mêmes conditions. Tous deux se sont accouplés. Toutes les femelles de ces divers lots ont pondu. J'ai ainsi obtenu une très grande quantité d'œufs, qui se sont développés et ont donné, à l'éclosion, de petites larves très vigoureuses, dont j'ai suivi l'évolution. Pour ce deuxième type d'hybridation, j'ai déjà actuellement plus

de 800 hybrides adultes, provenant de ces diverses souches. Quelle que soit leur origine ils présentent tous les mêmes caractéristiques :

Tous les individus sont plutôt de couleur sombre.

Les mâles sont de taille moyenne et du type bimaculata.

Les femelles, de très grande taille, ont un aspect hybride, mais se rapprochent nettement du type bimaculata. Ces dernières, de forme luxuriante, ont une grosseur moyenne qui dépasse de beaucoup celle des individus de même sexe chez les espèces parentes, si bien qu'en raison des phénomènes habituels de dysharmonie de croissance, l'analyse du détail des caractéristiques morphologiques de ces femelles est fort délicate. Elle ne pourra être donnée qu'après une étude comparative minutieuse d'une très grande série des phénotypes de A. campestris et A. bimaculata de toutes tailles.

Tous les individus, sans la moindre exception, ont des ailes caudées, ainsi que le parent bimaculata.

Tous sont pubescents, ainsi que le parent campestris. La pubescence est dorée ou argentée.

Ces hybrides se croisent entre eux. Les femelles très prolifiques donnent ainsi une deuxième génération parfaitement viable.

En réunissant les résultats des deux croisements $C \times B$ et $B \times C$, on peut conclure que :

1° certains caractères considérés comme spécifiques (aspect général, forme de la tête et du pronotum) se transmettent sous la forme classique de l'hérédité liée au sexe : dans le croisement $C \times B$, les mâles sont tous du type maternel (campestris), les femelles sont hybrides et se rapprochent du type paternel (bimaculata). Dans le croisement inverse $B \times C$, pour ces mêmes caractères, les mâles sont du type maternel (bimaculata), et les femelles sont hybrides comme celles du premier croisement;

2º la longueur et la caudation des ailes de A. bimaculata se présentent comme un caractère dominant dans la première génération des deux catégories d'hybrides;

3° la pubescence de A. campestris est également un caractère dominant dans la première génération des hybrides de l'un et l'autre type;

4° tous les hybrides sont féconds et les femelles sont très prolifiques.

PROTISTOLOGIE. — Variations numériques de quelques sinusoïdes primaires, à boucles égales, du corps des Spirochétidés. Note de M. G. Delamare, présentée par M. H. Vincent.

D'après les mensurations effectuées sur 30 éléments, la longueur des ordonnées varie de omm,5 à 4mm, celle des abscisses de omm,5 à 16mm.

En prenant comme numérateur la longueur de l'ordonnée médiane et comme dénominateur celle de l'abscisse de la boucle correspondante, on obtient des fractions dont le classement donne les séries suivantes :

	$\frac{1}{\bar{o}, \bar{o}}$				
	$\frac{1}{i}$	- **. *	$-\frac{2}{3}$.		
0,5	· <u>x</u>	$\frac{1,5}{3}$	$\frac{3}{4}$		
$\frac{0,5}{1,5}$	$\frac{1}{3}$	1,5	$\frac{2}{6}$	$\frac{3}{9}$	12
$\frac{0.5}{2}$	· 4 ·		3 8	3 .	4 16
$\frac{0.5}{2}$ $\frac{0.5}{2.5}$	5	1-1	$\frac{2}{10}$		
$\frac{0.5}{3}$	$\frac{1}{6}$. 2		
- (<u>1</u> 7				
0,5	¥ 8	1 <u> </u>	$: \frac{2}{16}$,	
	1 10	· . · · ·			
_	12	_			

Si les séries des numérateurs 1,5, 3 et 4 sont à peine ébauchées, la série de numérateur 1 permet de suivre, dans d'assez bonnes conditions, les variations numériques en rapport avec le raccourcissement et l'allongement de la sinusoïde proprement dite. Les séries de numérateurs 0,5 et 2 se prêtent à des constatations analogues, mais dans des champs moindres et à d'autres échelles.

Compte tenu de la rareté des chiffres extrêmes (1/0,5, 1/10 et 1/12), on est conduit à penser qu'en règle générale tout au moins les changements de longueur s'effectuent entre 1/1 et surtout 1/2 et 1/8 ou 0,5/1 et 0,5/4, 2/4 et 2/16. Fait digne de remarque à ce sujet, l'examen, en position verticale, des germes soumis aux mensurations, montre que la forme en S, typique pour 1/2, s'altère à partir de 1/1 (S aplati) et de 1/5 (S étiré). La rareté et le type morphologiquement insolite des S très aplatis prouvent que la limite extrême du racourcissement n'est qu'exceptionnellement atteinte et, seulement, dans certaines espèces. La fréquence médiocre des S étirés laisse penser que la marge de l'allongement n'est pas très considérable. Limitée par la taille et l'élasticité des corps spirochétiens, cette marge apparaît, au demeurant, assez variable suivant les espèces et d'une détermination souvent malaisée à cause des difficultés bien connues de la discrimination, aux échelles réduites de l'allongement et du redressement.

Le changement d'échelle des courbes de même catégorie comporte, comme de raison, une modification strictement proportionnelle des ordonnées et des abscisses. Le passage de la sinusoïde proprement dite aux sinusoïdes raccourcie ou allongée de même échelle tel qu'on le trouve dans la série 1/2, 1/3, 1/6 implique des variations de sens contraire des seules abscisses alors que les mêmes transformations associées à des changements d'échelle telles qu'on les décéle dans la série 1,5/3, 1/3, 0,5/3 résultent des variations de même ordre des seules ordonnées. Cette dernière modalité est compatible, on le conçoit sans peine, avec une forte élasticité et occasionne un aplatissement éventuellement précurseur d'un redressement complet.

La rareté des sinusoïdes à boucles égales atteste que les boucles + et - des mêmes couples sont loin de participer habituellement de façon identique aux variations de longueur de la courbe du corps des spirochètes.

Ces quelques résultats suffisent, croyons-nous, à établir qu'à l'aide d'un nombre restreint de données numériques convenablement sériées, il est possible d'interpréter les principaux changements de dimensions et de formes des courbes envisagées, d'en préciser le mécanisme ainsi que la topographie et de conclure qu'en fin de compte, ces changements se ramènent à des phénomènes plus ou moins accusés de raccourcissement et d'allongement, avec ou sans aplatissement, enregistrés à des échelles différentes.

COMITÉ SECRET.

La Section de Géométrie, par l'organe de son Doyen, présente la liste suivante de candidats à la place vacante par le décès de M. Paul Painlevé:

dielingement - remon same outstandent, um et mes i ein die his dielet if diffe

En première ligne	M. PAUL MONTEL
En seconde ligne	M. GASTON JULIA.
En troisième ligne	M. ARNAUD DENJOY.
En quatrième ligne, ex æquo par	MM. Maurice Fréchet, René Garnier,
ordre alphabétique	PAUL LEVY.

Les titres de ces candidats sont discutés. L'élection aura lieu dans la prochaine séance.

La séance est levée à 17^h 45^m.

E. P

ERRATA

(Séance du 12 février 1934.)

Note de MM. Feron et André Lancien, Association du radical cinnamique et du cuivre dans le traitement de la lèpre :

Page 683, en note, il faut lire que la présentation a été faite dans la séance du 5 février 1934.

(Séance du 19 février 1934.)

Note de MM. R. Fosse, P.-E. Thomas et P. de Græve, Allantoïne douée du pouvoir rotatoire:

Pages 690 et 691, remplacer la formule (I) par la formule suivante :

Page 693, ligne 2, au lieu de $\alpha_D = 92^{\circ} 24'$, lire $\alpha_D = -92^{\circ} 24'$.

Note de M. Georges Kurepa, Sur le continu linéaire:

Page 705, ligne 17, au lieu de $2^{\aleph_0} > \aleph_{\gamma}$, lire $2^{\aleph_0} < \aleph_{\gamma}$; note (4), au lieu de Nous ne savons pas ce qu'on peut prendre, lire Nous ne savons pas si l'on peut prendre.

Note de M. A. Kastler, Le taux de polarisation de la fluorescence de la vapeur de mercure pure :

Page 724, ligne 7, au lieu de c. Excitation $\sigma_{+}\sigma_{+}$, lire c. Excitation $\sigma_{+}\sigma_{-}$. Page 725, Tableau III, 1^{re} colonne, ligne 5, au lieu de + 120°, lire + 20°.

Note de M. Albert F. Blakeslee et M^{me} Sophia Satina, Les plantes diffèrent-elles des animaux par des gamètes léthals?

Page 768, ligne 9, au lieu de Datura, aussi que, lire aussi que chez Datura.